

**Prinzipien der Syntheseplanung
in der anorganischen Festkörperchemie:
Analyse der Phasenbildung in Systemen $M/P/Te$,
 $M = Ti, Ce, Si$**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
Dipl.-Chem. Frauke Philipp

Gutachter: Prof. Dr. M. Ruck
Prof. Dr. U. Guth
Prof. Dr. H. Ipser

Eingereicht am: 16.10.2008
Tag der Verteidigung: 07.01.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Wege zu neuen Phosphidtelluriden	1
1.1	Binäre Pnikogenchalkogenide	2
1.2	Ternäre Pniktidchalkogenide	5
1.3	Ternäre Phosphidtelluride und weitere Verbindungen in Systemen <i>M/P/Te</i>	7
1.4	Probleme bei der Synthese von Phosphidtelluriden und ausgewählte Lösungsansätze	10
2	Untersuchungen zum Phosphidtellurid Ti_2PTe_2	13
2.1	Wege zur Synthese von Ti_2PTe_2	13
2.1.1	Synthese aus den Elementen	13
2.1.2	Synthese durch Reduktion von Tellurdioxid und Phosphorpentoxid mit Titan	13
2.1.3	Kristallzucht durch Chemischen Transport	15
2.2	Untersuchungen zum thermochemischen Verhalten von Ti_2PTe_2	15
2.2.1	Gesamtdruckmessungen im Membrannullmanometer	15
2.2.2	Massenspektrometrische Untersuchung der thermischen Zersetzung	17
2.2.3	Thermogravimetrische Untersuchungen	20
2.2.4	Bestimmung der C_p -Funktion von Ti_2PTe_2	22
2.2.5	Massenspektrometrische Untersuchung des chemischen Transports	23
2.3	Thermodynamische Modellierungen zu Synthese und Kristallzucht von Ti_2PTe_2	26
2.3.1	Thermodynamische Modellierung der binären Systeme <i>Ti/Te</i> und <i>Ti/P</i>	26
2.3.2	Thermodynamische Modellierung des ternären Systems <i>Ti/P/Te</i>	30
2.3.3	Zur thermischen Zersetzung von Ti_2PTe_2	33
2.3.4	Optimierung der Synthese von Ti_2PTe_2 aus den Elementen	35
2.3.5	Thermodynamische Modellierung des Systems <i>Ti/Te/P/O</i>	36
2.3.6	Thermodynamische Modellierung des Chemischen Transports von Ti_2PTe_2 im System <i>Ti/P/Te/Cl</i>	39
2.4	Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von Ti_2PTe_2	42
2.4.1	Zur Kristallstruktur von Ti_2PTe_2	42
2.4.2	Röntgenabsorptionsmessungen an der <i>Ti-K</i> -Kante	44
2.4.3	Magnetische Suszeptibilität von Ti_2PTe_2	45
2.4.4	Richtungsabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Ti_2PTe_2	46
2.4.5	Auswertung der physikalischen Eigenschaften von Ti_2PTe_2	47

2.5	Quantenchemische Berechnungen für Ti_2PTe_2	48
3	Untersuchungen zu ternären Verbindungen im System Ce/P/Te	51
3.1	Synthese und Eigenschaften von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$	51
3.1.1	Synthese von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$	51
3.1.2	Zur Kristallstruktur von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$	52
3.1.3	Vergleichende Untersuchungen zur Synthese und Kristallstruktur von $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$	54
3.1.4	EDX-Messungen an $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$	58
3.1.5	Röntgenabsorptionsmessungen an $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$	58
3.1.6	Messungen der elektrischen Leitfähigkeit	59
3.1.7	Verlauf des Gitterparameters a innerhalb der Phasenbreite	61
3.2	Synthese und Eigenschaften von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$	62
3.2.1	Möglichkeiten zur Synthese von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$	62
3.2.2	Untersuchung der Kristallstruktur mittels Rietveldverfeinerungen	65
3.2.3	Messungen des elektrischen Widerstands	69
3.3	Versuche zur Kristallzucht von $\text{CeTe}_{2-x}\text{P}_x$ mittels Chemischen Transports	70
3.3.1	Zur gemittelten Struktur von Phase 1	70
3.3.2	Zur Kristallstruktur von Phase 2	72
3.3.3	Elementaranalysen per WDX an beiden Phasen	74
3.3.4	Röntgenabsorptionsmessungen an Phase 1	75
3.4	Thermochemische Untersuchung und thermodynamische Modellierung des Systems Ce/P/Te	76
3.4.1	Messungen des Gesamtdrucks über $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$	77
3.4.2	Abschätzung der thermodynamischen Daten der binären Cerphosphide	78
3.4.3	Thermodynamische Modellierung des binären Systems Ce/Te	79
3.4.4	Thermodynamische Modellierung des ternären Systems Ce/P/Te	81
4	Untersuchungen zum kationischen Clathrat $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	87
4.1	Synthese und Eigenschaften des Clathrats $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	87
4.1.1	Möglichkeiten zur Synthese von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	87
4.1.2	Chemischer Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ bei exothermer Auflösungsreaktion	88
4.1.3	Chemischer Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ bei endothermer Auflösungsreaktion	89
4.1.4	Untersuchung und Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	89

4.1.5	Magnetische Suszeptibilität von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	93
4.1.6	Elektrische Leitfähigkeit von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	94
4.2	Untersuchungen zur Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	94
4.2.1	Grundsätzliche Überlegungen zur ausgebildeten Phasenbreite	94
4.2.2	Untersuchungen der Phasenbreite mittels Transportexperimenten	95
4.2.3	Aussagen aus Einkristalluntersuchungen zur Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$..	97
4.2.4	WDX-Messungen	100
4.2.5	Folgerungen zu den Grenzen der Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	102
4.3	Thermodynamische Modellierungen zum Chemischen Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$..	103
4.3.1	Thermogravimetrische Messungen	104
4.3.2	Bestimmung der C_p -Funktion von SiP_2	106
4.3.3	Abschätzung der thermodynamischen Daten	107
4.3.4	Koexistenzbeziehungen im System Si/P/Te	109
4.3.5	Modellierung des Chemischen Transports im System Si/P/Te/Cl	112
4.3.6	Überlegungen zum Chemischen Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ bei einer Transportrichtung von T_1 nach T_2	114
4.3.7	Modellierung des Chemischen Transports im System Si/P/Te/Cl/H	115
4.3.8	Modellierung des Chemischen Transports unter Berücksichtigung der Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$	117
4.4	Vergleich der Ergebnisse aus Transportexperimenten und thermodynamischer Modellierung	119
5	Zusammenfassung	124
6	Literatur	127
7	Anhang	137
7.1	Verwendete Chemikalien	137
7.2	Verwendete Geräte	138
7.3	Thermodynamische Daten	139
7.4	Thermogravimetrische Zersetzung binärer Phasen	141
7.5	Ergebnisse thermodynamischer Modellierungen	142
7.6	Kristallographische Daten	144

1 *Wege zu neuen Phosphidtelluriden*

In der anorganischen Festkörperchemie erfolgt die Syntheseplanung oftmals nur im Hinblick auf die Schmelztemperaturen T_m von Edukten und Produkten, also auf Festkörper-Flüssigphasen-Gleichgewichte: Zur Synthese von pulverförmigen Proben wird die Tamman-Regel beachtet, nach der bei $T = \frac{2}{3} T_m$ die Diffusion im Festkörper hinreichend groß ist, um Synthesen in praktikablen Zeitspannen durchzuführen. Zur Synthese von Einkristallen ist es zudem üblich, das Ausgangsgemenge über die Schmelztemperatur aufzuheizen und dann durch langsames Abkühlen die Kristallzucht aus der Schmelze zu ermöglichen. Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte bleiben in der Regel unbeachtet. Dabei spielen sie eine bedeutende Rolle in der Festkörpersynthese: Bei leichtflüchtigen Ausgangsstoffen erfolgt oft ungewollt eine Änderung der Bodenkörperzusammensetzung durch Verlust einer oder mehrerer Komponenten in die Gasphase. Damit ist das Erlangen eines phasenreinen Produkts kaum mehr möglich. Außerdem zersetzen sich viele feste Verbindungen im typischen Temperaturbereich von Festkörperreaktionen (500 – 1300 K) bereits zu merklichen Anteilen inkongruent in eine zweite feste Phase und gasförmige Spezies. Auch solche Zersetzungsreaktionen erschweren die phasenreine Synthese eines Festkörpers und sollten daher unbedingt beachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Syntheseplanung unter Berücksichtigung von Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten beispielhaft für neue Verbindungen aus den Systemen $M/P/Te$ mit $M = Ti, Ce, Si$. Diese Systeme sind reizvoll, da beim Blick in die chemische Fachliteratur auffällt, dass es sehr wenig ternäre Phosphidtelluride gibt. Dagegen sind zahlreiche Verbindungen bekannt, die eine andere Kombination von Pnikogen- und Chalkogenatomen enthalten, wie Antimonidselenide [1-5], Antimonidtelluride [4 – 19], Arsenidselenide [4, 18 – 31], Arsenidtelluride [18, 30 – 37] und auch Phosphidsulfide [6, 18, 29, 38 – 42] und Phosphidselenide [4, 18, 23, 40 – 42]. Binäre kondensierte Phasen bestehend aus Phosphor- und Tellur sind ebenso nicht bekannt, obwohl es durchaus einige andere Pnikogenchalkogenide gibt [43 – 63, 74 – 83]. Das seltene Auftreten von Phosphidtelluriden lässt vermuten, dass diese Verbindungen entweder nicht zugänglich sind oder ihre Synthese nicht unkompliziert ist. Sie stellt somit eine besondere Herausforderung dar. Zudem zeigen Vertreter der Substanzklasse der Pniktidchalkogenide einige interessante Eigenschaften: Insbesondere die Aktinoidpniktidchalkogenide zeigen häufig kondo-ähnliches Verhalten und stehen daher zur näheren Untersuchung dieses Effektes im Blickpunkt des Interesses [64 – 66]. Anwendungsorientierter ist die Nutzung von Pniktidchalkogeniden als Thermoelektrika. Zwar zeigt ein reines Chalkogenid — das Bi_2Te_3 — den hohen Gütewert $ZT \approx 1$ bei niedrigen

Temperaturen ($T \approx 400$ K), aber für das Pniktidchalkogenid $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ mit $x = 1,6$ wurde bei $T = 1050$ K ein ZT von 0,8 erreicht [67]. Die weitere Erforschung von Pniktidchalkogeniden als Hochtemperaturthermoelektrika ist demnach vielversprechend. Schließlich erlangte mit der Verbindung LaFeOAs in neuester Zeit ein weiteres Pniktidchalkogenid große Bedeutung: Durch partielle Substitution des Sauerstoffs durch Fluor ist diese Verbindung bis zu Temperaturen von $T_c = 43$ K supraleitend [68]. Durch Austausch des Lanthans durch andere Seltenerdmetalle gelingt es, die kritische Temperatur weiter zu steigern [69], so dass die Lanthanverbindung zunächst nur als Grundlage für ausgedehnte Forschung an einer neuen Klasse von Supraleitern betrachtet werden kann.

Im Vorfeld dieser Arbeit gelang erstmals die Synthese des Phosphidtellurids Ti_2PTe_2 . Die Versuche zu seiner Synthese führten jedoch zunächst nicht zu phasenreinen Produkten. Daher lag die Zielstellung der hier vorliegenden Arbeit bei der Optimierung der Synthese dieser Verbindung sowie in ihrer weiteren Charakterisierung. Die Ergebnisse insbesondere der thermochemischen Untersuchungen wurden in der Syntheseplanung berücksichtigt. Im Anschluss sollten die gewonnenen Erfahrungen auf weitere Systeme übertragen werden. So wurde die Phasenbildung in den ternären Systemen Ce/P/Te und Si/P/Te analysiert, die Existenz neuer Phasen überprüft und diese auch vor allem in Bezug auf ihre thermodynamischen Eigenschaften charakterisiert.

Zunächst sollen die bekannten binären und ternären pnikogen- und chalkogenhaltigen Verbindungen vorgestellt werden, bevor auf Probleme und Strategien zur Synthese ternärer Metallphosphidtelluride eingegangen wird.

1.1 Binäre Pnikogenchalkogenide

Feste binäre Phosphorchalkogenide sind nur für die leichteren Elemente der Gruppe 16 des Periodensystems (PSE) Sauerstoff, Schwefel und Selen bekannt. Sie sind in den meisten Fällen aus Molekülen aufgebaut, die sich vom P_4 -Tetraeder ableiten. Dabei werden die Chalkogen-Atome entweder zwischen die Phosphoratome eingebaut, so dass sie von zwei Phosphoratomen koordiniert sind, oder sie sind endständig an einem Phosphoratom gebunden. Damit erhält man für diese Moleküle die allgemeine Formel P_4Q_n mit $\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$. Handelt es sich bei dem Chalkogen um Sauerstoff, erhält man für $n = 6$ [43] und $n = 10$ [44, 45] die bekannten Phosphoroxide des drei- bzw. fünfwertigen Phosphors (vgl. Abb. 1.1); es sind jedoch auch gemischtvalente Verbindungen mit $n = 7 - 9$ [46 – 48] bekannt, die sich in der Anzahl der endständigen Sauerstoffatome unterscheiden. Zudem gibt es auch ein Ozonid der Formel P_4O_{18} , bei dem statt endständiger Oxidionen ganze Ozonidgruppen auftreten [49]. Die

Varianz der Zusammensetzung fester Phosphorsulfide ist größer als der der Oxide, es gibt Beispiele für $n = 3 - 10$ [50 – 56], wobei für $n < 6$ nicht alle P-P-Bindungen des P_4 -Tetraeders durch Schwefelatome durchbrochen werden. Für Selen schließlich sind nur feste Verbindungen P_4Se_n mit $n = 3 - 5$ bekannt [57 – 59]. Zudem gibt es ein polymer aufgebautes $(P_4Se_4)_x$, in dem die einzelnen Baugruppen durch intermolekulare P-Se-P-Bindungen miteinander verknüpft sind [60], eine Verbindung der Zusammensetzung P_2Se_5 , bei der zwei Phosphoratome des P_4 -Tetraeders durch Selen ersetzt sind [61, 62], sowie das phosphorreiche Phosphorselenid $P_{14+x}Se$ ($x = 1, 5$), das sich aus der Struktur des Hittorfschen Phosphors ableiten lässt [63].



Abbildung 1.1: Übergang vom P_4 -Molekül (links) zu P_4O_6 (Mitte) und P_4O_{10} (rechts). Ersetzt man jede Bindung im P_4 durch ein Sauerstoffatom, erhält man P_4O_6 , bei zusätzlicher endständiger Bindung von je einem Sauerstoffatom pro Phosphoratom entsteht P_4O_{10} . Phosphoratome sind dunkelgrau, Sauerstoffatome hellgrau dargestellt. Dieses und alle folgenden Bilder von Molekül- oder Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond [70] erstellt.

Bei dieser Vielzahl molekularer Phosphorchalkogenide ist es auffallend, dass kein fester Vertreter eines derartigen Phosphortellurids bekannt ist. Es gibt jedoch die gemischten Chalkogenide P_4S_2Te und P_4STe_2 , die in CS_2 -Lösung sowie als fester Extraktionsrückstand massenspektrometrisch und mittels ^{31}P -NMR spektroskopisch nachgewiesen wurden [71], sowie die biatomare Gasphasenspezies PTe [72]. Zudem bestätigen *Jones* und *Seifert* durch quantenchemische Rechnungen die Stabilität der Moleküle P_4Te_3 und P_2Te_5 , die daher auch experimentell zugänglich sein sollten [73].

Dagegen bildet Tellur mit den schweren Homologen der Gruppe 15 des PSE Arsen, Antimon und Bismut völlig andersartige Verbindungen aus. Dabei handelt es sich um schichtartig aufgebaute Strukturen mit separierten Ionen. Der zu Grunde liegende Strukturtyp wird durch die Verbindung Bi_2Te_3 repräsentiert, in der Te-Bi-Te-Bi-Te-Schichtverbände in rhomboedrischer Folge gestapelt sind (Raumgruppe (RG) $R\bar{3}m$, Nr. 166, Abbildung 1.2) [74].

Die gleiche Struktur findet man für Sb_2Te_3 [75] und das metastabile $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ [76]. Außerdem entstehen durch Variation der Schichtabfolge von Pnikogen und Tellur Verbindungen der Zusammensetzungen SbTe [77], Sb_2Te [78], $\text{Sb}_{24}\text{Te}_9$ [79], $\text{Sb}_{48}\text{Te}_9$ [79], BiTe [80], Bi_4Te_3 [80] sowie Bi_8Te_9 [81]. Andere Struktur motive liegen in der stabilen Modifikation des As_2Te_3 [82] und im AsTe [83] vor, doch auch hier tauchen nicht die typischen auf As_4 -Tetraeder zurückzuführenden Fragmente wie in den Phosphorchalkogeniden auf. Damit unterscheidet sich die Strukturchemie der Pnikogentelluride der schweren Pnikogene deutlich von der der Phosphorchalkogenide der leichten Chalkogene. Die Bildung eines festen Phosphortellurids — also die Kombination eines leichten Pnikogens mit einem schweren Chalkogen — scheint demnach mit den beschriebenen Struktur motiven unwahrscheinlich und wurde bislang nicht experimentell erreicht.

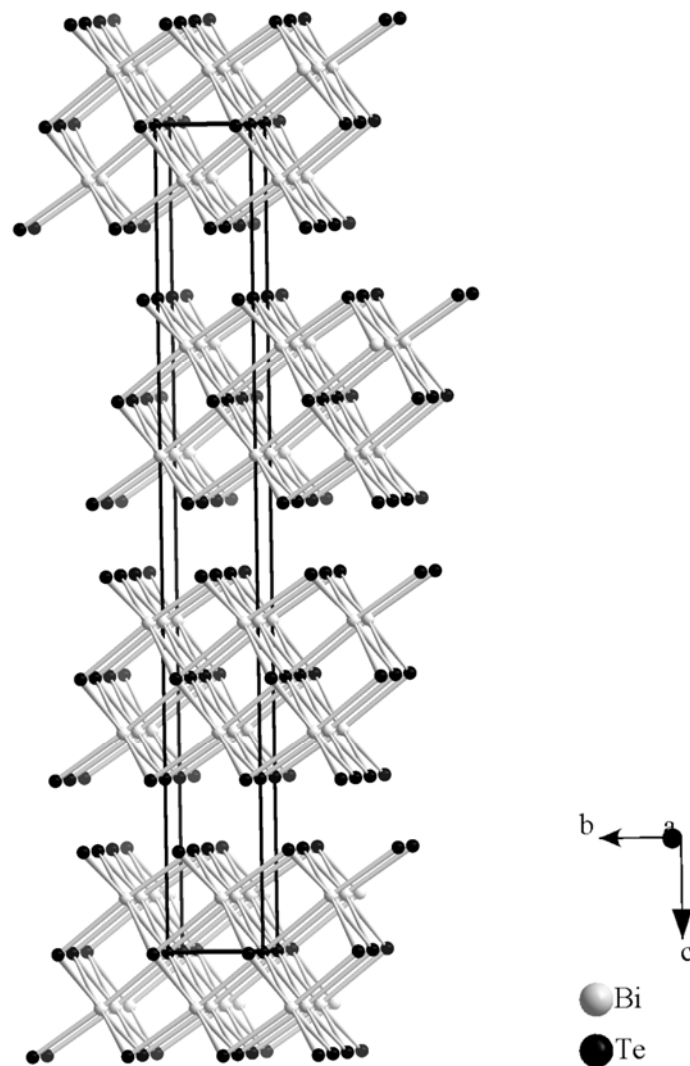


Abbildung 1.2: Kristallstruktur von Bi_2Te_3 [74].

1.2 Ternäre Pniktidchalkogenide

Wie bereits erwähnt, gibt es zahlreiche ternäre Metallpniktidchalkogenide. Daher soll hier nur ein Überblick über ausgewählte Vertreter dieser Substanzklasse gegeben werden. Es gibt auffallend viele Verbindungen, in denen das Verhältnis Metall : Pnikogen : Chalkogen = 1 : 1 : 1 ist. Sie kristallisieren meist in zwei verschiedenen Strukturfamilien: Handelt es sich bei dem Metall um ein Nebengruppenelement der Gruppe 8, so bilden sich meistens der Ullmannit-Typ (Namensgeber NiSbS [84]), eine Ordnungsvarianten des Pyrit-Typs, oder der Arsenopyrit-Typ (Namensgeber FeAsS [85]), eine Ordnungsvariante des Markasit-Typs, aus. Teilweise kommt es auch zur ungeordneten Verteilung der Anionen innerhalb der Pyritstruktur [4, 41, 86 – 92]. Dies ist insofern nicht überraschend, da auch viele Übergangsmetall-dichalkogenide und -pniktide Pyrit- oder Markasitstruktur aufweisen [93]. In diesen Strukturtypen liegen Pnikogen-Chalkogen-Bindungen vor, so dass es sich um Chalkogenidopniktide handelt. Ist das Metall hingegen ein Lanthanoid oder Aktinoid, kristallisieren die Verbindungen meistens im PbFCl-Typ bzw. in dessen Überstrukturen, die durch Verzerrung des in der Struktur enthaltenen planaren 4^4 -Netzes entstehen [13, 19, 40, 94 – 96]. Dieses wird in den ternären Pniktidchalkogeniden vom Pnikogenatom besetzt. Handelt es sich bei dem Metall um ein dreiwertiges Lanthanoidkation und geht man von einem zweifach negativ geladenen Chalkogenatom aus, bleibt zum Erreichen von Elektroneutralität pro Pnikogenatom eine Ladung von -1 . Diese erhält man durch die Ausbildung von zwei Einfachbindungen pro Pnikogenatom, wie sie zum Beispiel in unendlichen Ketten vorliegen. Durch die zwei möglichen Varianten dieser Ketten erhält man zwei neue Strukturtypen; bei Bildung einer cis-trans-Kette den GdPS-Typ [38] und bei Bildung einer Zick-Zack-Kette den CeAsS-Typ [97] (Abbildung 1.3).

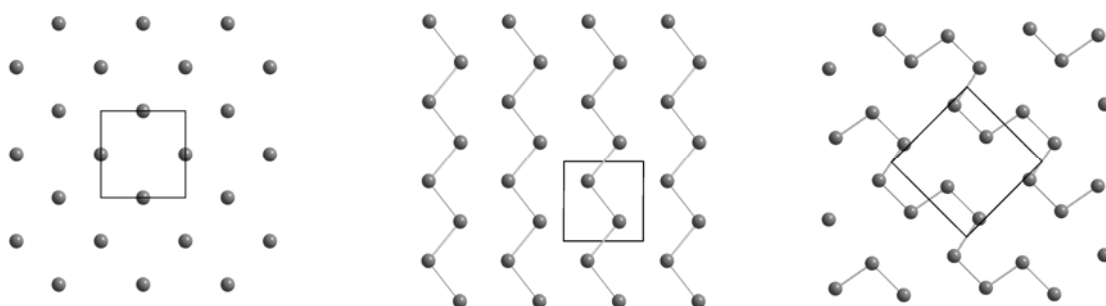


Abbildung 1.3: Unverzerrtes 4^4 -Netz (links) aus Pnikogenatomen sowie Verzerrung zu Zick-Zack-Ketten wie im CeAsS [97] (Mitte) und zu cis-trans-Ketten wie im GdPS [38] (rechts).

Sowohl in der unverzerrten PbFCl-Struktur als auch in den Überstrukturen kommt es häufig durch Abweichungen von der idealen 1:1:1-Zusammensetzung zu Mischbesetzungen von Pnikogen- und Chalkogenatomen im 4^4 -Netz. Beispiele dafür finden sich nicht nur in den Lanthanoidverbindungen [98, 99], sondern auch bei den Zirkoniumarsenidtelluriden und -seleniden [35, 100]. Andere Übergangsmetallchalkogenide der elektronenarmen Übergangsmetalle bilden den NbPS-Strukturtyp aus [37, 42, 100], in dem lineare Pnikogenketten vorliegen.

Außer in diesen beiden Strukturfamilien kommen Pniktidchalkogenide vor allem in einfachen Strukturtypen wie dem NaCl-Typ [9, 8, 12, 19, 101, 102] oder dem NiAs-Typ [10, 11, 17] vor, wobei beide Anionensorten statistisch auf den Anionengitterplätzen verteilt sind. Zudem gibt es noch einzelne Vertreter anderer Strukturtypen. Von diesen sollen hier nur die Verbindungen Ni_2SbTe_2 [14] und $\text{Zr}_{0,29}\text{Zr}_2\text{AsTe}_2$ [34] vorgestellt werden, die große strukturelle Ähnlichkeiten zur in dieser Arbeit untersuchten Verbindung Ti_2PTe_2 aufweisen, wie schon die Summenformeln vermuten lassen. Im Ni_2SbTe_2 gibt es wie im Ti_2PTe_2 Schichtpakete der Stapelfolge $\text{Te}-M-Pn-M-\text{Te}$ mit $M = \text{Ni}, \text{Ti}$ und $Pn = \text{Sb}, \text{P}$, bei denen das Metallatom jeweils annähernd oktaedrisch von drei Tellur- und drei Pnikogenatomen koordiniert ist. Die Oktaederlücken zwischen den Telluratomschichten benachbarter Schichtpakete verbleiben leer; es resultiert eine van-der-Waals-Lücke. Die Anionen im Ni_2SbTe_2 bilden dabei eine hexagonal-dichteste Kugelpackung der Stapelfolge ABAB aus, in der immer die übernächsten Schichtpakete deckungsgleich übereinander liegen (Abbildung 1.4). Im Gegensatz dazu sind im $\text{Zr}_{0,29}\text{Zr}_2\text{AsTe}_2$ und Ti_2PTe_2 die Anionen wie die Atome in elementarem Samarium gestapelt, so dass nur jeweils vierte Schichtpakete deckungsgleich übereinander liegen. Dabei kommt es im $\text{Zr}_{0,29}\text{Zr}_2\text{AsTe}_2$ durch den erhöhten Zirkoniumgehalt zur partiellen Besetzung der Oktaederlücken zwischen den Tellurschichten.

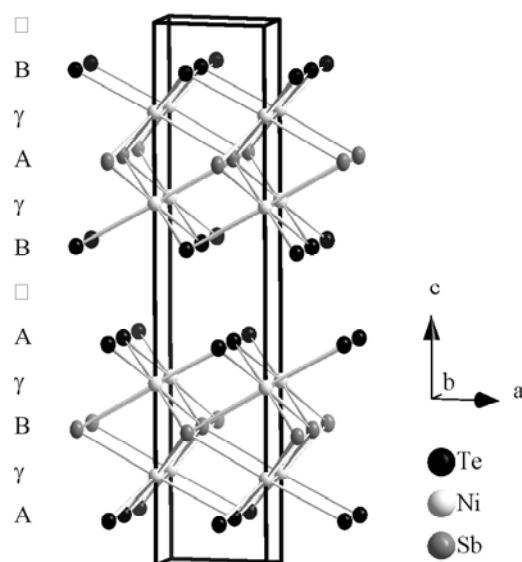


Abbildung 1.4: Kristallstruktur von Ni_2SbTe_2 [14] mit Stapelfolgeformalismus.

1.3 Ternäre Phosphidtelluride und weitere Verbindungen in Systemen $M/\text{P}/\text{Te}$

Die wenigen bekannten Phosphidtelluride lassen sich gut entsprechend der zunehmenden Verknüpfung der Atome im anionischen Strukturteil ordnen. Das einzige bekannte Phosphidtellurid mit isolierten Phosphor- und Telluratomen ist UPTe . Wie die meisten anderen Aktinoidpniktidchalkogenide kristallisiert es in einer Variante des PbFCl -Typs, dem UGeTe -Typ (auch bekannt als La_2Sb -Typ, Raumgruppe $I4/mmm$) [103]. Darin sind die Phosphor- atome wiederum in planaren 4^4 -Netzen angeordnet, dazwischen liegen gewellte U-Te -Doppelschichten. Für jede zweite dieser Doppelschichten gilt $\Delta x = \Delta y = 1/2$, so dass es zur Verdopplung der c -Achse sowie einer Innenzentrierung der Elementarzelle kommt (Abbildung 1.5).

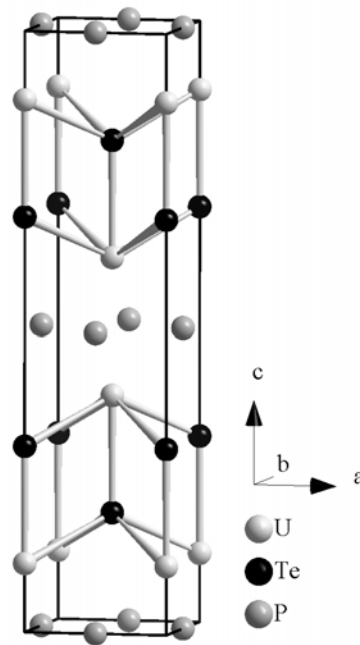


Abbildung 1.5: Projektion der Kristallstruktur von UPTe [103].

Weitere Verbindungen der Zusammensetzung $M\text{PTe}$ sind für $M = \text{Ir}, \text{Os}, \text{Ru}$ bekannt [92, 104]. In allen drei Verbindungen wurde mittels IR-Spektroskopie das Vorhandensein von Phosphor-Tellur-Bindungen bestätigt. Diese liegen in Phosphor-Tellur-Hanteln vor, die formal eine Ladung von -3 aufweisen, so dass die Summenformel als $M^{3+}[\text{P-Te}]^{3-}$ aufgefasst werden kann. Mit Hilfe des Konzepts von *Zintl*, *Klemm* und *Bussmann* [105, 106] ergibt sich für Phosphor eine Ladung von -2 und für Tellur von -1 , die Hanteln entsprechen der Molekülgestalt der isoelektronischen Halogene. Man kann diese Verbindungen daher als Phosphidotelluride oder Telluridophosphide bezeichnen. Es ist nicht überraschend, dass die Verbindungen $M\text{PTe}$ mit $M = \text{Ir}, \text{Os}, \text{Ru}$ in Strukturen kristallisieren, die für das Auftreten von Pnikogen-, Chalkogen- oder gemischten Pnikogen-Chalkogen-Hanteln bekannt sind. Per Pulverdiffraktometrie wurde bestimmt, dass die Verbindung IrPTe im Paracostibit-Typ kristallisiert [104], der sich vom Ullmannit-Typ durch die Anordnung der Pnikogen-Chalkogen-Hanteln zueinander unterscheidet (Abbildung 1.6). OsPTe bildet den Arsenopyrit-Typ, die ternäre Ordnungsvariante des Markasit-Typs, aus [92]. Die Kristallstruktur von RuPTe wurde bislang nicht aufgeklärt.

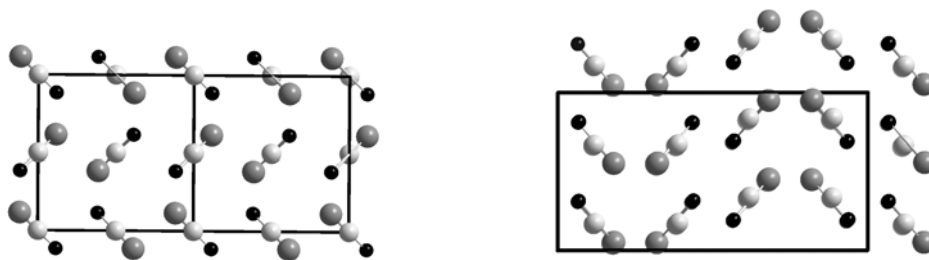


Abbildung 1.6: Projektionen der Kristallstrukturen des kubischen Ullmannits — Formel NiSbS — (links) [84] und des orthorhombischen Paracostibits — Formel CoSbS — (rechts) [107] entlang a . IrPTe kristallisiert im Paracostibit-Typ [104]. Metallatome sind hellgrau, Pnikogenatome dunkelgrau und Chalkogenatome schwarz dargestellt.

Eine noch stärkere Verknüpfung im anionischen Strukturteil liegt im BaP_4Te_2 vor. Darin sind Phosphor-Sechsringe in einer Richtung zu Ketten verknüpft, die als ein Ausschnitt des schwarzen Phosphors betrachtet werden können. Die nicht verknüpfenden Phosphoratome sind jeweils mit einem Telluratom abgesättigt, so dass von jedem Phosphoratom drei Bindungen ausgehen und diese somit formal eine Ladung von ± 0 haben (Abbildung 1.7). Die Telluratome sind einfach negativ geladen, die Verbindung ist damit bei homopolarer Betrachtung ein Phosphortellurid, das sich durch die Formel $\text{Ba}^{2+}[\text{P}_{4/2}\text{P}_2\text{Te}_2]^{2-}$ beschreiben lässt [108].

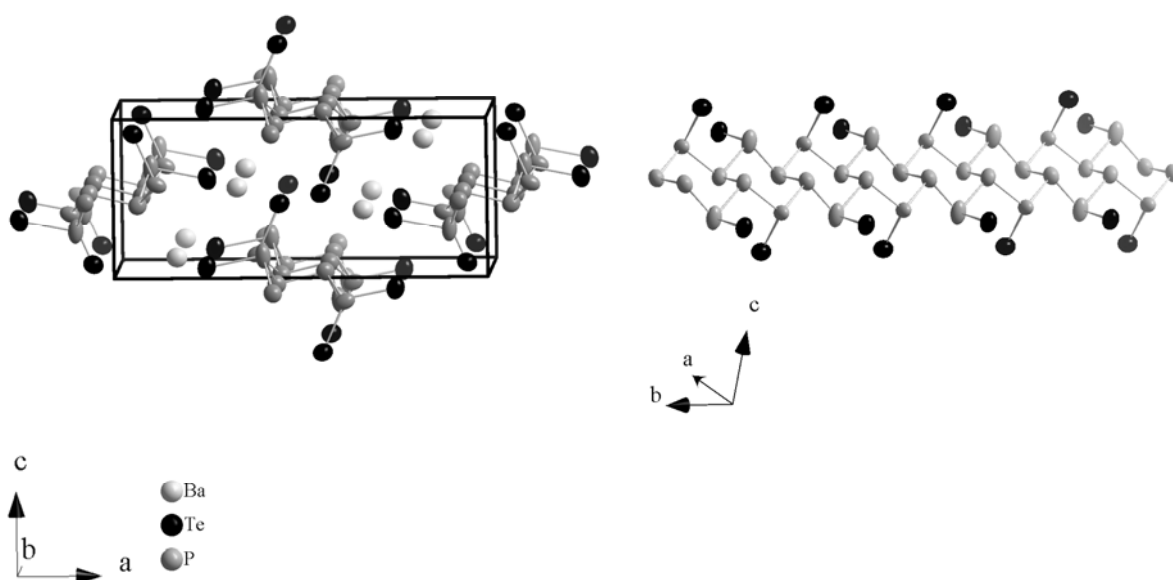


Abbildung 1.7: Kristallstruktur von BaP_4Te_2 [108], rechts sind die verknüpften Phosphor-sechsringe mit den absättigenden Telluratomen hervorgehoben.

Außer diesen hier vorgestellten sind keine weiteren anorganischen Verbindungen mit separierten Phosphid- und Telluridionen oder komplexen phosphor- und tellurhaltigen Anionen bekannt. So gibt es im Gegensatz zu Sulfido- und Selenidophosphaten [109 – 112] keine Telluridophosphate. Auch in Ge-P-Te und Si-P-Te-Gläsern wird das Vorliegen von Bindungen zwischen Phosphor und Tellur auf Grund von Festkörper-NMR-Untersuchungen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen [113].

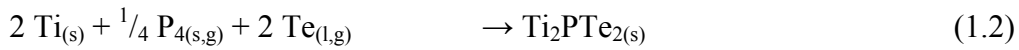
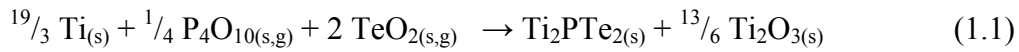
1.4 Probleme bei der Synthese von Phosphidtelluriden und ausgewählte Lösungsansätze

Wie beschrieben, ist die Anzahl ternärer Phosphidtelluride sehr gering. Entweder wurden bislang kaum Untersuchungen zur Existenz weiterer Vertreter dieser Stoffklasse unternommen oder diese waren nicht von Erfolg gekrönt. Ein Grund dafür könnte im erschwerten synthetischem Zugang zu diesen Verbindungen liegen. So ist es bei der Synthese von Phosphidtelluriden unerlässlich, durch das gewählte Temperaturregime den Dampfdruck der einzelnen Komponenten zu kontrollieren. Besonders Phosphor zeigt schon bei niedrigen Temperaturen einen hohen Dampfdruck; bei 600 K beträgt $p(\text{P}_{\text{rot}}, 600 \text{ K}) = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ [114]. Der Dampfdruck von festem Tellur ist bei derselben Temperatur zwar noch gering ($p(\text{Te}, 600 \text{ K}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ [114]), nimmt aber über inzwischen flüssigem Tellur bis 1000 K, einer gebräuchlichen Temperatur für Festkörperreaktionen, auf $p(\text{Te}, 1000 \text{ K}) = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ zu [114]. Syntheseveruche für die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zeigten, dass es zur erfolgreichen Phasenbildung nötig ist, unter hohen Temperaturen zu arbeiten. Bei niedrigen Temperaturen bilden sich meist nur die sehr stabilen binären Metallphosphide und -telluride, die weitere Umsetzung zur ternären Phase scheint kinetisch gehemmt zu sein. Diese kinetische Hemmung kann durch hohe Reaktionstemperaturen überwunden werden. Dabei muss aber neben der teilweisen Verdampfung der Ausgangsstoffe das Zersetzungsverhalten der Zielverbindungen berücksichtigt werden. Die Temperaturen sollten nicht so hoch gewählt werden, dass der gewünschte Stoff bereits teilweise zersetzt vorliegt, bzw. es muss durch langsames Abkühlen die Zersetzung rückgängig gemacht werden. Erfolgreiche phasenreine Synthesen von Phosphidtelluriden — wie auch von anderen Feststoffen, die leichtflüchtige Komponenten enthalten — ist daher nur unter Beachtung der thermochemischen Eigenschaften von Edukten und Produkten möglich. Sind diese Eigenschaften bekannt, kann daraus gezielt ein für die Synthese geeignetes Temperaturprogramm erstellt werden.

Eine anderer Möglichkeit kinetische Hemmungen zu überwinden, ist die Wahl eines alternativen Reaktionswegs. Dies geschieht zum Beispiel bei den so genannten selbst-fort-pflanzenden Hochtemperatur-Synthesen (self-propagating high temperature synthesis, SHS), die in neuerer Zeit immer breitere Verwendung finden [115 – 119]. Dabei nutzt man die Bildung eines sehr stabilen Nebenprodukts zur Vergrößerung des Betrags der Reaktionsenthalpie aus, so dass eine stark exotherme Reaktion resultiert. Es ist dann nur eine Initiierung der Reaktion bei niedrigen Temperaturen, zum Beispiel deren Zündung mittels Heizdraht, nötig; sobald die Reaktion läuft, produziert sie so hohe Wärmemengen, dass sie sich selbst in Gang hält und unter hoher lokaler Erhitzung viel schneller als konventionelle Festkörperreaktionen abläuft. Dieses Prinzip ist nicht neu, sondern vor allem aus der Thermitreaktion von Aluminium mit Eisenoxid zu elementarem Eisen und Aluminiumoxid bekannt, wird inzwischen jedoch viel breiter zur Synthese verschiedenster Materialien angewandt. So nutzen vor allem die Gruppen um *Kaner* und *Parkin* diese Methode auch zur Synthese von Pniktiden [120 – 123] und Chalkogeniden [124 – 127]. Dabei werden als Ausgangsstoffe jeweils das entsprechende Natriumpniktid bzw. -chalkogenid und ein Metallchlorid verwendet, so dass die Bildung von NaCl als Triebkraft der Reaktion wirkt. Dieses kann zugleich während der Reaktion als Flussmittel dienen und anschließend unproblematisch durch Waschen mit Wasser oder Ethanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Je nach Zusammensetzung des Zielprodukts entsteht außerdem elementares Pnikogen oder Chalkogen, das durch Sublimation abgetrennt werden kann. Für die Bildung von Metallphosphiden neben NaCl fanden *Parkin* et al. Reaktionsenthalpien von $\Delta_{\text{R}} H^0 \approx -300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $\Delta_{\text{R}} H^0 \approx -600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [122]; *Kaner* et al. geben für die Bildung von Metallchalkogeniden neben NaCl Werte von $\Delta_{\text{R}} H^0 \approx -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $\Delta_{\text{R}} H^0 \approx -1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an [126].

Die Synthese von Phosphidtelluriden ist über einen ähnlichen Reaktionsweg möglich. Dabei werden die Oxide P_2O_5 und TeO_2 durch ein unedles Metall reduziert, so dass die Bildung des Metallphosphidtellurids neben einem Metalloxid erfolgt. Dieses senkt die freie Reaktionsenthalpie stark ab und dient damit als Triebkraft für die Reaktion. Eine derartige Synthese ist möglich, wenn der Sauerstoffpartialdruck des entstehenden Oxids geringer als der des gasförmigen P_4O_6 ist, es also bei der Einstellung des Gleichgewichts zur Reduktion dieser Verbindung kommt. Gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe für feste Oxide [128] besteht diese Reduktionsmöglichkeit für alle drei hier untersuchten Systeme – Ti/P/Te, Ce/P/Te und Si/P/Te (Abbildung 1.8), die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks erfolgt dabei durch Bildung von $\text{Ti}_2\text{O}_{3(\text{s})}$, $\text{Ce}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ und $\text{SiO}_{2(\text{s})}$. Für die Synthese von Ti_2PTe_2 wurde dieser Reaktionsweg bereits erfolgreich gemäß Gleichung (1.1) getestet. Die dabei auftretende

freie Reaktionsenthalpie ist mehr als fünffach so hoch, als die der Reaktion aus den Elementen (Gleichung 1.2).



Diese Art der Reaktionsführung ist gut geeignet, Hinweise zur Phasenbildung in den untersuchten Systemen zu erhalten und die Existenz neuer Verbindungen nachzuweisen. Die Synthese aus den Elementen kann anschließend auf Grund der ermittelten thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindungen optimiert werden.

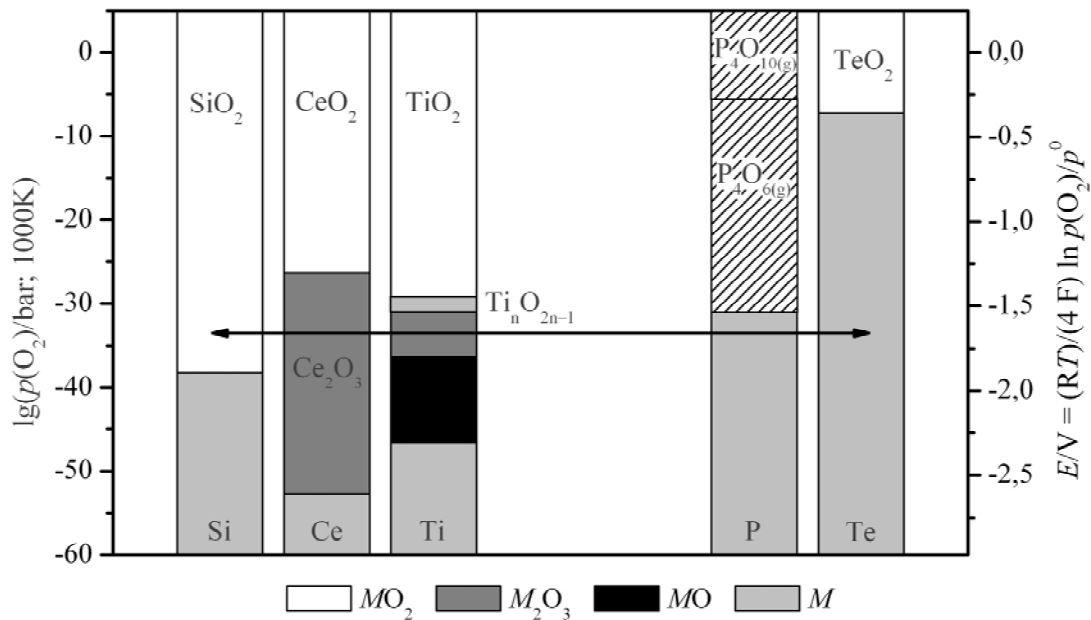


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Systeme $M/\text{MO}_{x(\text{s})}$, $M = \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Si}$, im Vergleich mit den Potentialen E , $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$ der Systeme $\text{P}/\text{PO}_{x(\text{g})}$ und $\text{Te}/\text{TeO}_{2(\text{s})}$ [128]. Wird der Sauerstoffpartialdruck durch geeignete Ausgangszusammensetzung auf Höhe des eingezeichneten Pfeils oder niedriger eingestellt, erfolgt die Reduktion von TeO_2 und beider Phosphoroxide, so dass die Bildung von Phosphidtelluriden möglich ist.

2 Untersuchungen zum Phosphidtellurid Ti_2PTe_2

Die erstmalige Synthese von Ti_2PTe_2 gelang im Gemisch mit Ti_2O_3 im oxidischen System Ti/P/Te/O. Die Isolierung von einzelnen Kristallen der Verbindung erfolgte durch chemischen Transport. Versuche zur Synthese aus den Elementen führten jedoch stets zu Produktgemischen aus der gewünschten Phase und binären Randphasen wie TiP und TiTe_2 . Zur Optimierung der Synthese und zum Verständnis der Gleichgewichtsbeziehungen im ternären System Ti/P/Te wurden in der vorliegenden Arbeit tiefgehende thermodynamische Untersuchungen zu diesem System durchgeführt. Zusätzlich wurden Messungen der physikalischen Eigenschaften von Ti_2PTe_2 durchgeführt. Nachfolgend werden die experimentellen Bedingungen für beide Synthesewege aufgeführt.

2.1 Wege zur Synthese von Ti_2PTe_2

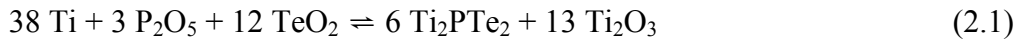
2.1.1 Synthese aus den Elementen

Zur Synthese von Ti_2PTe_2 aus elementarem Titan, Tellur und Phosphor werden stöchiometrische Gemenge der Elemente mit einer Gesamtmasse von 200 mg in kleinen Quarzglasampullen mit einem Ampullenvolumen von etwa 1 ml eingeschmolzen. Diese werden zuvor zur weitgehenden Entfernung anhaftender Feuchtigkeit unter dynamischem Vakuum ausgeheizt. Die Handhabung der Edukte erfolgte in einem argongefüllten Handschuhkasten ($c(\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2) < 1 \text{ ppm}$). Zur Reinheit und Herkunft der verwendeten Chemikalien siehe Anhang 7.1. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen gewählt. Die Ausgangsgemenge zur Synthese von Ti_2PTe_2 wurden mit einer Rate von $10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bei dieser Temperatur für einen Tag belassen, mit der sehr geringen Rate von $1 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und anschließend abgeschreckt.

2.1.2 Synthese durch Reduktion von Tellurdioxid und Phosphorpentoxid mit Titan

Die Synthese von Ti_2PTe_2 aus Titan, Tellurdioxid und Phosphorpentoxid muss so geführt werden, dass als oxidisches Nebenprodukt $\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$ entsteht. Damit liegt der Sauerstoffpartialdruck des Gesamtsystems so niedrig, dass die Reduktion von Tellur und Phosphor vollständig abläuft. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken, wie sie etwa über festem TiO_2 vorherrschen, läuft die Reduktion des Phosphorpentoxids nur bis zum $\text{P}_4\text{O}_{6(g)}$ ab (vgl. Abb. 2.1). Daher

werden die Edukte gemäß Gleichung (2.1) in Quarzglasampullen gewöhnlicher Abmessungen ($V \approx 16$ ml) eingewogen.



Anschließend werden die Ampullen in Zwei-Zonen-Öfen über mehrere Tage so aufgeheizt, dass die leere Seite der Ampulle jeweils 50°C wärmer ist, um Verlust der Oxide durch Sublimation und Resublimation an anderer Stelle zu vermeiden. Die Endtemperatur beträgt 600°C . Diese Temperatur wird für drei bis vier Tage gehalten, danach wird die Ampulle abgeschreckt oder ein chemischer Transport angeschlossen.

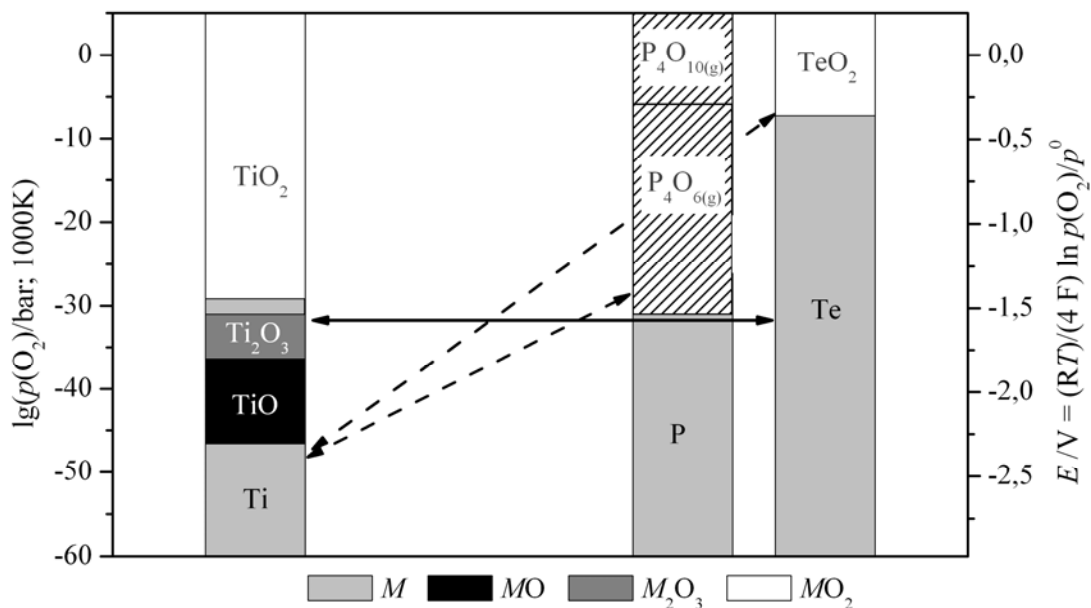


Abbildung 2.1: Sauerstoffpartialdruck und elektrochemisches Potential über den Titan-, Tellur- und Phosphoroxiden berechnet für 1000 K; der Ausgleich des Sauerstoffpartialdrucks erfolgt auf Höhe des waagerechten Pfeils.

Vereinfacht wird die Reaktionsführung durch Verwendung von $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$ als Ausgangsstoff an Stelle von TeO_2 und P_2O_5 . In diesem Oxidphosphat liegen Tellur und Phosphor bereits im gewünschten Verhältnis vor. Es ist bis zu einer Temperatur von etwa 650°C thermisch stabil und garantiert daher bis zu dieser Temperatur die gewünschte Bodenkörperzusammensetzung. Damit erübrigt sich das Arbeiten im Zwei-Zonen-Ofen und der Aufheizprozess kann schneller durchgeführt werden. Die Verbindung $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$ kann leicht, wie in [129] beschrieben, synthetisiert werden.

2.1.3 Kristallzucht durch Chemischen Transport

Einkristalle von Ti_2PTe_2 können durch Zugabe von wenigen Milligramm $\text{TeCl}_{4(s)}$ zum fertigen Produkt oder zum Reaktionsgemenge und nachfolgendem chemischen Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, gewonnen werden. Man erhält so anthrazitfarbene, dünne Kristallplättchen mit hexagonaler Grundfläche. Bei der Synthese von Ti_2PTe_2 aus den Oxiden wird auf diesem Wege auch das Produkt vom Nebenprodukt Ti_2O_3 abgetrennt. Jedoch ist die Transportrate sehr gering. Sie wurde mittels einer Transportwaage [130] zu $0,02 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ermittelt (20 mg TeCl_4 , $700^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}$).

2.2 Untersuchungen zum thermochemischen Verhalten von Ti_2PTe_2

2.2.1 Gesamtdruckmessungen im Membrannullmanometer

Zur Bestimmung der thermodynamischen Daten von Ti_2PTe_2 wurde der Gesamtdruck über röntgenographisch phasenreinem Ti_2PTe_2 in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Membrannullmanometer nach [131] gemessen. Da die Zersetzung sehr langsam verläuft, wurde jeder Punkt über 24 h aufgenommen, um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Feststoff und Gasphase zu gewährleisten. Abbildung 2.2 zeigt das erhaltene Barogramm. Bei niedrigen Temperaturen, der rechten Seite der Graphik entsprechend, erkennt man zunächst einen langsamen Druckanstieg im Bereich von 10 bis 20 Torr (= 13 – 27 mbar). Der Anstieg dieser Geraden entspricht ungefähr der Ausdehnung eines idealen Gases. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Reste anhaftenden Phosphors aus der Synthese des Ti_2PTe_2 . Ab 570°C kommt es zu einem Druckabfall, bis der Druck bei 650°C ein Minimum von 4,5 Torr (= 6 mbar) erreicht. Dieser Abfall entsteht durch die vollständige Gleichgewichtseinstellung mit dem Bodenkörper, d. h. der Reaktion der gasförmigen Phosphorspezies mit festem Titan und Tellur zu Ti_2PTe_2 . Erst anschließend bei 700°C beginnt die thermische Zersetzung des Phosphidtellurids. Bei Ende der Messung, d. h. bei 1050°C , ist diese Zersetzung noch nicht abgeschlossen; über festem Ti_2PTe_2 herrscht bei dieser Temperatur ein Gesamtdruck von $p = 325 \text{ Torr} = 433 \text{ mbar}$.

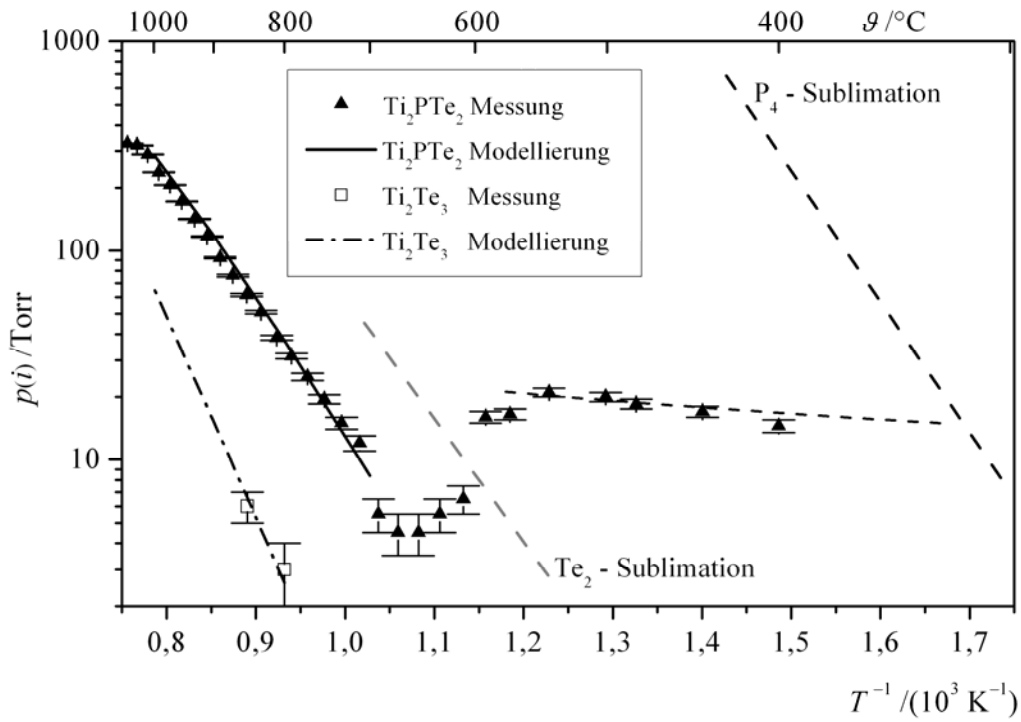
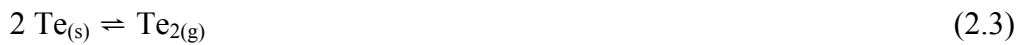


Abbildung 2.2: Mittels Membrannullmanometer gemessener Gesamtdruck über $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ und $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ im Vergleich zu den in der Modellierung mit dem Programm Tragmin [132] berechneten Drücken (vgl. Abschnitt 2.2.7).

Da der Zersetzungsdruck von Ti_2PTe_2 geringer als der Sublimationsdruck von Phosphor und Tellur gemäß Gleichungen (2.2) und (2.3) ist, ist die Zersetzung sowohl unter Freisetzung phosphor- als auch tellurhaltiger Gasphasenspezies möglich.



Der röntgenographische Nachweis von TiP neben Ti_2PTe_2 im verbleibenden Bodenkörper legt eine Zersetzung unter Bildung von $\text{Te}_{2(g)}$ oder anderen tellurhaltigen Spezies nahe. Da jedoch $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ nicht direkt in $\text{TiP}_{(s)}$ und $\text{Te}_{2(g)}$ zersetzt werden kann, muss ein komplexerer Mechanismus vorliegen. Die Auswertung der Gesamtdruckmessung hinsichtlich Bildungsenthalpie und -entropie ist daher erst nach Aufklärung dieses Mechanismus' mit weiteren Methoden möglich.

Zusätzlich zu der Gesamtdruckmessung über Ti_2PTe_2 wurde der Zersetzungsdruck von $\text{TiTe}_{2(s)}$ und $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ gemessen, um die thermodynamischen Daten beider Verbindungen zu bestimmen. Die Lage der Zersetzungsdruckgeraden von $\text{TiTe}_{2(s)}$ entspricht dabei fast der von

$\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ und ist daher im gezeigten Barogramm nicht dargestellt. Der Zersetzungsdruck von $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ ist auf Grund des geringeren Tellurgehalts deutlich niedriger als der von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ und $\text{TiTe}_{2(\text{s})}$, wegen des durch die verwendete Apparatur aus Quarzglas beschränkten Messbereichs gelang jedoch nur die Aufnahme zweier Messpunkte. Diese können als Fortsetzung des von *Suzuki* und *Wahlbeck* ermittelten Dampfdrucks über $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ betrachtet werden, die aus massenspektrometrischen Untersuchungen mittels Knudsen-Zelle den Bereich geringerer Drücke bestimmten [133]. Ihr letzter Messpunkt liegt bei $p = 1$ Torr und $\vartheta \approx 840$ °C, der erste Messpunkt der hier durchgeführten Dampfdruckmessung bei $\vartheta = 800$ °C und $p = 3$ Torr, die Übereinstimmung der beiden Punkte ist damit innerhalb der Genauigkeit beider Messmethoden gegeben.

2.2.2 Massenspektrometrische Untersuchung der thermischen Zersetzung

Zur Untersuchung der bei der thermischen Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ auftretenden Gasphasenspezies wurde die Zersetzung der Verbindung in einer Knudsen-Zelle wiederholt und die entstehenden Gasphasenspezies mittels gekoppelter Massenspektrometrie analysiert. Die Ionisierung der Gasphasenmoleküle geschah durch Elektronenstoßionisation mit 70 eV. Diese Untersuchungen wurden bei 400, 500, 600, 700 und 800 °C durchgeführt.

Abbildung 2.3 zeigt die detektierten Gasphasenionen bei den fünf verschiedenen Messtemperaturen in prozentualer Relation zur jeweiligen Hauptkomponente. Es zeigt sich deutlich, dass bei 400 bis 600 °C, also unterhalb der Zersetzungstemperatur von Ti_2PTe_2 , vor allem phosphorhaltige Ionen detektiert werden. Diese entstehen, wie bereits bei der Gesamtdruckmessung beschrieben, durch die Verdampfung von Resten an der Probe anhaftenden Phosphors. Die in diesem Bereich mit zunehmender Temperatur steigenden Anteile von $\text{P}_{2(\text{g})}$ gegenüber $\text{P}_{4(\text{g})}$ begründen sich in der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts des Phosphors (Gleichung 2.4), das mit steigender Temperatur durch die stärkere Wichtung der Entropie zunehmend auf die rechte Seite verschoben wird. Dennoch entspricht das gemessene Verhältnis von P_2^+ zu P_4^+ nicht exakt dem durch die Gleichgewichtseinstellung von Gleichgewicht (2.4) bei dieser Temperatur hervorgerufenen, sondern man detektiert durch teilweise Fragmentierung des $\text{P}_{4(\text{g})}$ in der Ionisationsquelle des Massenspektrometers einen höheren Anteil an P_2^+ .



Bei 700 °C nimmt der Anteil der phosphorhaltigen Gasphasenspezies ab, der Anteil von tellurhaltigen Spezies in der Gasphase steigt deutlich. Dies geht einher mit der beginnenden Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$, wie sie in der Gesamtdruckmessung beobachtet wurde. Bei 800 °C, also im Bereich der laufenden thermischen Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$, sind fast nur noch tellurhaltige Spezies detektierbar. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt somit einen Zersetzungsmechanismus von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ unter Freisetzung von $\text{Te}_{2(g)}$.

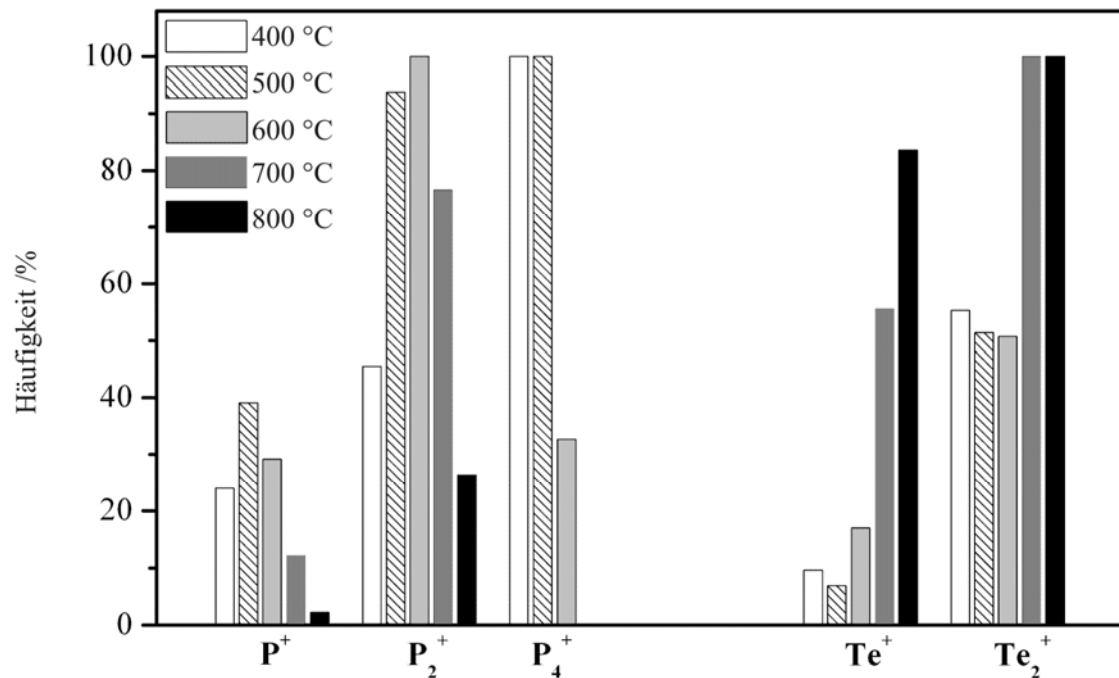


Abbildung 2.3: Durch Massenspektrometrie bestimmte relative Häufigkeit der gasförmigen Spezies nach Zersetzung von Ti_2PTe_2 in einer Knudsen-Zelle bei Temperaturen zwischen 400 °C und 800 °C.

Um die Möglichkeit der Bildung binärer Gasphasenspezies aus Titan und Tellur zu untersuchen, wurden zum Vergleich massenspektrometrische Messungen der Zersetzungsprodukte von $\text{TiTe}_{2(s)}$ durchgeführt. Zur Existenz binärer Gasphasenspezies im System Ti/Te gibt es verschiedene Angaben in der Literatur. So detektierten *Suzuki* und *Wahlbeck* [133] bei Studien zur Zersetzung von Titantelluriden mittels Knudsen-effusions-Massenspektrometrie für Temperaturen $\vartheta \geq 1025$ °C nur monoatomares $\text{Te}_{(g)}$. Dahingegen erklären *Pankratova et al.* [134] die mittels Thermogravimetrie detektierte Massenabnahme bei der Zersetzung von $\text{Ti}_5\text{Te}_{8(s)}$ mit der Bildung von $\text{TiTe}_{2(g)}$. Des Weiteren finden sich bei *Mills* [135] Angaben zur Existenz einer Spezies $\text{TiTe}_{(g)}$.

Hier wurde nun die Zersetzung von $\text{TiTe}_{2(s)}$ bei Temperaturen bis 800 °C untersucht. Der experimentelle Aufbau entsprach dem bei den Untersuchungen zur Zersetzung von

$\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ verwendeten. Dabei wurde kein binäres gasförmiges Zersetzungsprodukt von $\text{TiTe}_{2(\text{s})}$ detektiert. Das höchste detektierte Verhältnis von Masse zu Ladung beträgt $m/q = 260,7 \text{ Th}$ ($= u/e$) (Abb. 2.4); es erklärt sich durch das Te_2^+ -Ion, bestehend aus ^{130}Te , dem schwersten stabilen Tellurisotop [136]. $\text{TiTe}_{2(\text{g})}$ würde bei höheren Masse-Ladungs-Verhältnissen auftreten, wird aber nicht beobachtet. Auch die Spezies $\text{TiTe}_{(\text{g})}$ mit $m/q \approx 175 \text{ Th}$ wurde nicht detektiert. Bei der Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ in der Knudsenzelle trat ebenfalls keine dieser beiden Gasphasenspezies auf. Sofern sie also nicht bei der Ionisierung im Massenspektrometer komplett fragmentiert wurden, sollten $\text{TiTe}_{2(\text{g})}$ und $\text{TiTe}_{(\text{g})}$ keine Rolle im Zersetzungsprozess von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ spielen. Die Annahme einer vollständigen Fragmentierung erscheint nicht zulässig, da auch $\text{Te}_{2(\text{g})}$ in ausreichendem Maße detektiert werden konnte.

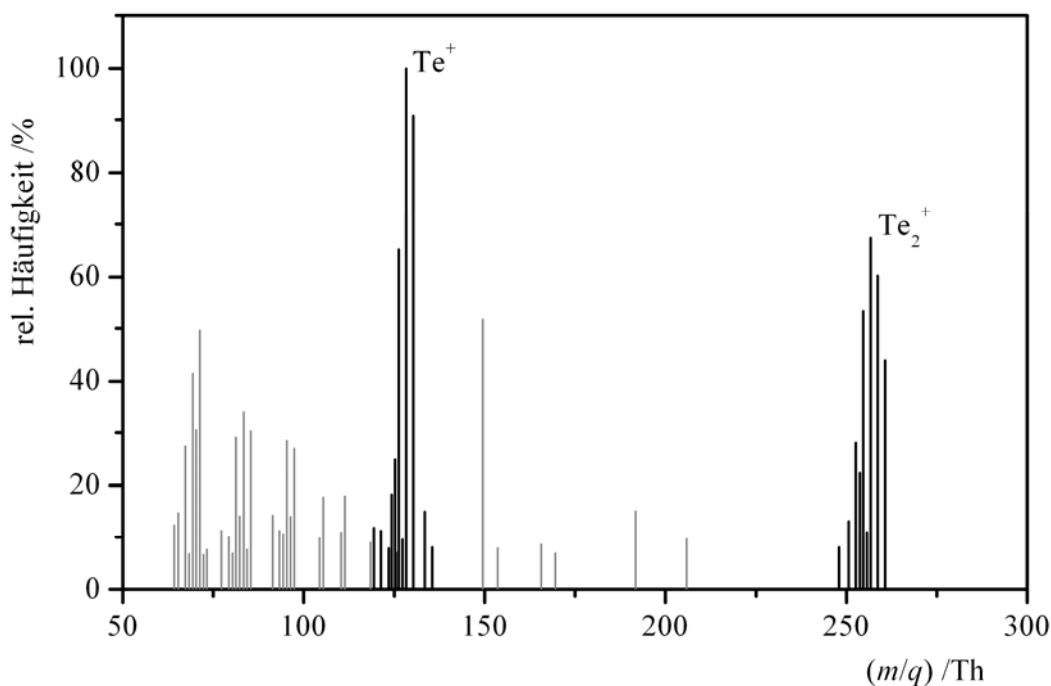


Abbildung 2.4: Massenspektrum der Zersetzungsprodukte von $\text{TiTe}_{2(\text{s})}$ für eine Zersetzungstemperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$; graue Linien sind Signale, die auf das Untergrundrauschen des Massenspektrometers zurückzuführen sind.

2.2.3 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur weiteren Untersuchung der thermischen Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ wurden thermogravimetrische Messungen im offenen System unter Argon durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur mit einer Rate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 1500°C erhöht. Der thermische Abbau verläuft wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Er zeigt zunächst einen geringen Masseverlust bei niedrigen Temperaturen. Es folgt eine großen Zersetzungsstufe ab 600°C , die bis zur Endtemperatur von 1500°C noch nicht abgeschlossen ist. Die Masseabnahme von nur 2(1) % bei niedrigen Temperaturen wurde wiederum der Verdampfung von nicht umgesetztem Phosphor zugeschrieben. Damit wird für die weitere Auswertung die Molmasse von Ti_2PTe_2 als 98 % der Gesamtmasse berücksichtigt.

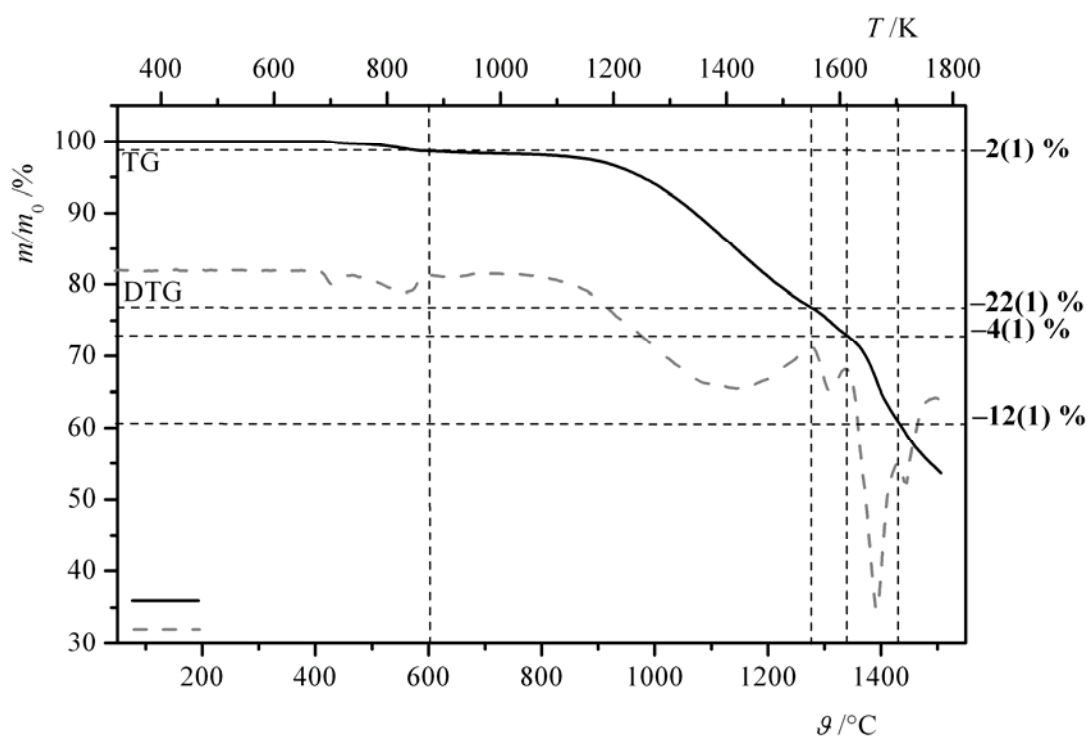


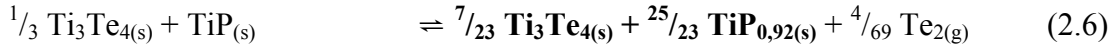
Abbildung 2.5: Thermogravimetrische Zersetzung (TG) von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$, die gestrichelte Linie zeigt die erste Ableitung der Messkurve (DTG).

Bei Betrachtung der ersten Ableitung der Messkurve (DTG) wird deutlich, dass es sich bei der Masseabnahme von -37 % um eine Überlagerung mehrerer Abbaustufen handelt. Die erste endet bei fast 1300°C mit einem Masseverlust von 21(1) %. Sie kann durch die Bildung von $\frac{1}{3} \text{Ti}_3\text{Te}_{4(s)} + \text{TiP}_{(s)}$ pro Formeleinheit Ti_2PTe_2 und die Freisetzung von $\frac{1}{3} \text{Te}_{2(g)}$ ($\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = -22\%$) erklärt werden (Gleichung 2.5). Anschließend tritt ein weiterer Masseverlust von 4(1) % auf. Dabei wird die Phasenbreite von TiP von der oberen Phasen-

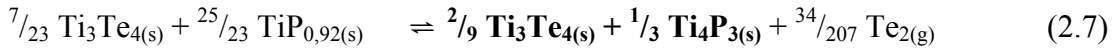
grenze ($\text{TiP}_{1,0}$) zur unterer Phasengrenze ($\text{TiP}_{0,92}$) [137] durch die Abgabe von $^{4/69} \text{Te}_{2(g)}$ ($\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = -4 \%$) (Gleichung 2.6) durchlaufen. Es folgt ein weiterer Masseverlust von 12(1) %, der durch die Bildung von $\text{Ti}_4\text{P}_{3(s)}$ und $^{34/207} \text{Te}_{2(g)}$ entsteht. Der verbleibende Bodenkörper besteht gemäß Gleichung (2.7) aus $^{2/9} \text{Ti}_3\text{Te}_4 + ^{1/3} \text{Ti}_4\text{P}_3$. Der letzte beobachtete Abbauschritt startet oberhalb von 1400 °C und ist am Ende der Messung bei 1500 °C noch nicht abgeschlossen. Im verbleibenden Bodenkörper wurde röntgenographisch $\text{Ti}_5\text{P}_{3(s)}$ neben $\text{Ti}_3\text{Te}_{4(s)}$ nachgewiesen, so dass die letzte Abbaustufe die Bildung dieser Phasen beinhalten muss, wie in Gleichung (2.8) formuliert. Dabei würden $^{2/9} \text{Te}_{2(g)}$ ($\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = -15 \%$) freigesetzt, die Messung wurde auf Grund des limitierten Messbereichs bezüglich der Temperatur bei einem Masseverlust in dieser Stufe von 8(1) % beendet.



✓



✓



✓



Bei Wiederholungen der thermogravimetrischen Messungen mit geringerer Aufheizrate (Raumtemperatur bis 600 °C mit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 600 °C bis 1500 °C mit $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) zeigte sich eine größere Masseabnahme bis zur Endtemperatur, die Restmasse betrug 37(1) % der Ausgangsmasse, im Gegensatz zu 53(1) % Restmasse bei der oben beschriebenen Messung mit einer Rate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 1500 °C. Die Messungen mit geringer Aufheizrate sind leider nicht quantitativ auswertbar, da wahrscheinlich durch Reststickstoff in der Apparatur TiN gebildet wurde. Dennoch zeigt der größere Gesamtmasseverlust, dass in dem längeren Zeitraum der Messung die Zersetzung des $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ weiter vorangeschritten ist. Damit bestätigt sich, dass die Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ relativ langsam abläuft, wie auch die langsame Gleichgewichtseinstellung bei der Gesamtdruckmessung zeigte. Bei Verwendung von noch langsameren Heizraten sollte die Zersetzungsstufe (2.8) bis 1500 °C abgeschlossen sein. Das berechnete Barogramm (vgl. Abschnitt 2.3.3) zeigt, dass der durch dieses Gleichgewicht erzeugte Partialdruck für $\vartheta = 1500 \text{ °C}$ bei $p(\text{Te}_2) \approx 10^{-2} \text{ bar}$ liegt, so dass in der Thermowaage durch kontinuierliche Abführung der Gasphase dieses Gleichgewicht vollständig auf die rechte Seite verschoben wird.

2.2.4 Bestimmung der C_p -Funktion von Ti_2PTe_2

Um den Zersetzungsmechanismus von Ti_2PTe_2 vollständig aufzuklären und daraus Schlussfolgerungen zur Syntheseoptimierung ziehen zu können, wurden thermodynamische Modellierungen von Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten im System Ti/P/Te durchgeführt. Dazu benötigt man die thermodynamischen Daten der Verbindung Ti_2PTe_2 . Ihre experimentelle Bestimmung bzw. die experimentelle Überprüfung abgeschätzter Daten ist essentiell für eine aussagekräftige Modellierung. Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Ti_2PTe_2 mittels DSC-Messungen, wie in [138] beschrieben, im Temperaturbereich von 160 bis 465 K in verpressten Aluminiumtiegeln gemessen. Messungen bei höheren Temperaturen waren auf Grund auftretender Reaktionen zwischen der untersuchten Substanz und dem Tiegelmaterial nicht möglich. Damit konnte der für Festkörpersynthesen eher interessante Temperaturbereich nicht abgedeckt werden; die Messung sollte daher vor allem zur Überprüfung der Größenordnung der C_p -Funktion dienen sowie ihre Abschätzung durch Interpolation zu höheren Temperaturen ermöglichen.

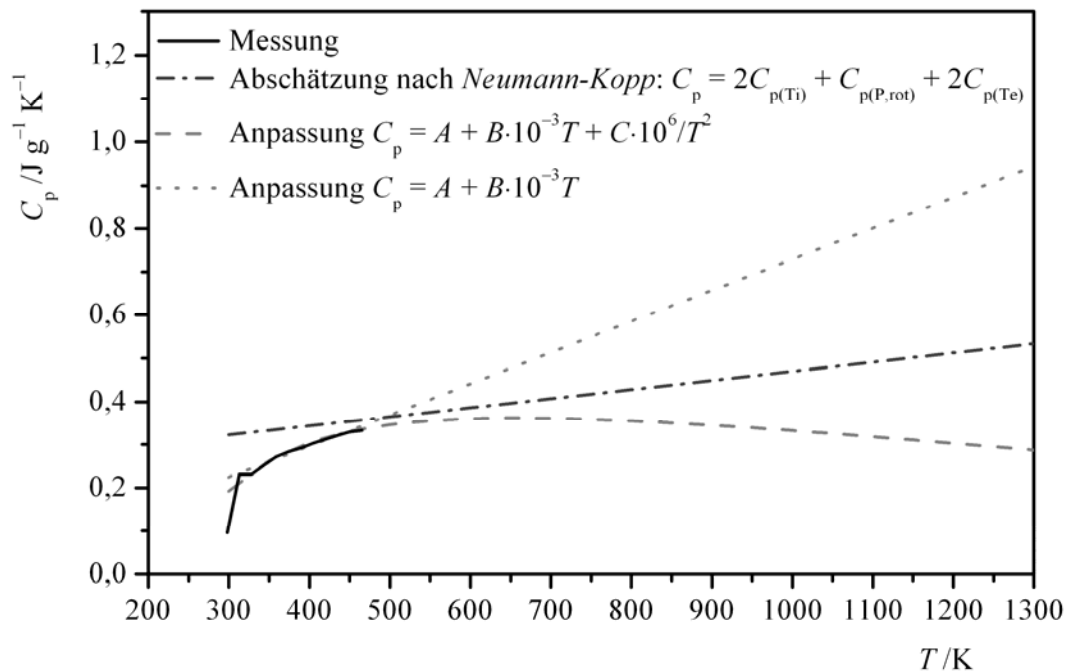


Abbildung 2.6: Im Temperaturbereich von 300 bis 460 K gemessene C_p -Funktion von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ im Vergleich zu den gemäß Gleichungen (2.9 – 2.11) ermittelten Funktionen.

Abbildung 2.6 zeigt die erhaltene Messkurve oberhalb von 300 K. Unterhalb dieser Temperatur waren die Messwerte so starken Schwankungen unterlegen, dass sie nicht zur

Auswertung herangezogen wurden. Damit ist der verwertbare Bereich bis 460 K recht klein. Dennoch wurden an diesen Bereich zwei verschiedene Funktionen für die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität mathematisch über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst; zum einen eine lineare Funktion $C_p(T)$ gemäß Gleichung (2.9), zum anderen die in Gleichung (2.10) dargestellte oft verwendete Funktion $C_p(T)$ mit zusätzlichem Einfluss von T^{-2} .

$$C_p(T) = A + B \cdot 10^{-3} T \quad (2.9)$$

$$C_p(T) = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^6 T^{-2} \quad (2.10)$$

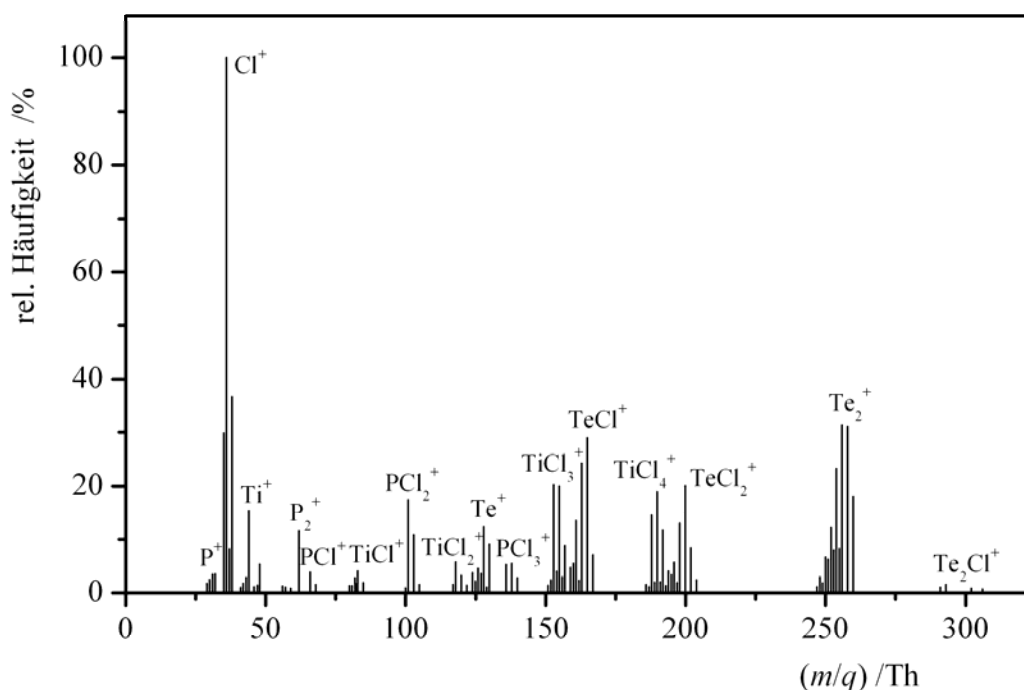
$$C_p(T), \text{Ti}_2\text{PTe}_2 = 2 \cdot C_p(T), \text{Ti}_{(s)} + C_p(T), \text{P}_{(s, \text{rot})} + 2 \cdot C_p(T), \text{Te}_{(s)} \quad (2.11)$$

Dabei ergibt sich aus der Messung für den linearen Term (2.9) $A = 0,01(2) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $B = 0,72(5) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und damit mit $M(\text{Ti}_2\text{PTe}_2) = 382 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A = 4(8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $B = 275(19) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Für Funktion (2.10) erhält man $A = 210(2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $B = -73(46) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $C = -103(16) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Beide Funktionen sind interpoliert bis zu einer Temperatur von 1300 K in Abbildung 2.6 dargestellt. Zusätzlich enthält die Graphik den Temperaturverlauf der gemäß der Regel von *Neumann* und *Kopp* [vgl. 139] abgeschätzten C_p -Funktion (2.11) ($A = 99,474 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $B = 79,491 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $C = -0,016 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Die so abgeschätzte Funktion verläuft zwischen den beiden durch Anpassung an die Messung erhaltenen Funktionen. Damit gibt sie die Größenordnung der Wärmekapazität von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ gut wieder. Außerdem ist anzunehmen, dass der weitere Verlauf der Wärmekapazität zu höheren Temperaturen sich eher dieser Linie annähert und nicht wie bei der Anpassung gemäß (2.10) wieder abfällt. Gerade in diesem Temperaturbereich sind die Werte der Wärmekapazität von großer Bedeutung für die Auswertung thermochemischer Untersuchungen wie der Gesamtdruckmessung. Sie bestimmen die Temperaturabhängigkeit von Bildungsenthalpie und -entropie und damit die im jeweiligen Temperaturbereich geltende Funktion $p = f(T)$. Für sämtliche thermodynamischen Berechnungen und Modellierungen wurde daher die gemäß Gleichung (2.11) abgeschätzte C_p -Funktion für $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ verwendet.

2.2.5 Massenspektrometrische Untersuchung des chemischen Transports

Zur Untersuchung der im chemischen Transport von Ti_2PTe_2 gebildeten Gasphasenspezies wurden weitere massenspektrometrische Untersuchungen unter Verwendung der Knudsenzelle durchgeführt. Dabei wurden zwei über eine Kapillare gekoppelte Zellen verwendet. In

der ersten wurde das Tellurtetrachlorid bei niedrigen Temperaturen verdampft, gelangte anschließend über die Kapillare in die zweite und reagierte dort bei höheren Temperaturen mit festem Ti_2PTe_2 . So gelangten die im Gleichgewicht zwischen $\text{TeCl}_{4(\text{g})}$ und $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ gebildeten Gasphasenspezies durch die Effusionsöffnung in das Massenspektrometer und wurden dort ionisiert und detektiert. Die Messungen wurden bei folgenden Temperaturkombinationen durchgeführt (ϑ_1 : Verdampfungstemperatur $\text{TeCl}_{4(\text{s})}$, ϑ_2 : Heiztemperatur $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$): $\vartheta_1 = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_2 = 480\text{ }^\circ\text{C}$; $\vartheta_1 = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_2 = 550\text{ }^\circ\text{C}$; $\vartheta_1 = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_2 = 600\text{ }^\circ\text{C}$; $\vartheta_1 = 125\text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_2 = 660\text{ }^\circ\text{C}$; $\vartheta_1 = 130\text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_2 = 700\text{ }^\circ\text{C}$. Dabei ist $700\text{ }^\circ\text{C}$ die sinnvolle Temperaturobergrenze, da dort die thermische Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ beginnt und sich so Zersetzungsprodukte und Reaktionsprodukte zu überlagern beginnen. Die Ionisierung der Gasphasenspezies erfolgte wiederum mittels Elektronenstoßionisation mit 70 eV ; es ist daher mit deutlichen Fragmentierungen der Gasphasenmoleküle zu rechnen.



A

Abbildung 2.7: Massenspektrum der aus $\text{TeCl}_{4(\text{g})}$ und $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ gebildeten Gasphasenspezies für $\vartheta_1 = 110\text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta_2 = 600\text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft das gemessene Massenspektrum für die mittlere Temperaturkombination von $\vartheta_1 = 110\text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta_2 = 600\text{ }^\circ\text{C}$. Es zeigt sich, dass $\text{TeCl}_{4(\text{g})}$ zu $\text{TeCl}_{2(\text{g})}$ und $\text{Te}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ reduziert wird. Diese Spezies werden durch ihre Fragmentierungsprodukte TeCl_2^+ , TeCl^+ , Te^+ und Te_2Cl^+ als Ionen mit den höchsten Masse- zu Ladungsverhältnissen nachgewiesen. Daneben wird vor allem $\text{TiCl}_{4(\text{g})}$, nachgewiesen als TiCl_4^+ ,

TiCl_3^+ , TiCl_2^+ , TiCl^+ und Ti^+ , sowie wenig $\text{PCl}_{3(\text{g})}$, nachgewiesen als PCl_3^+ , PCl_2^+ und PCl^+ , im Gleichgewicht gebildet. Zudem tritt Cl^+ als Fragment größter Häufigkeit auf, da es Fragmentierungsprodukt aller vorhandenen gasförmigen Chloride ist.

Die Bildung von $\text{TeCl}_{2(\text{g})}$ und $\text{TiCl}_{4(\text{g})}$ erfolgt zum Ausgleich des Chlorpartialdrucks im System Ti/P/Te/Cl. Da die Tellur- und Phosphorchloride einen deutlich höheren Chlorpartialdruck aufweisen als die Titanchloride (Abb. 2.8), kann ein gemeinsamer Existenzbereich nur durch die Chlorierung von Titan und „Dechlorierung“ – also Reduktion – des Tellurtetrachlorids erreicht werden. Bei niedrigen Chlorpartialdrücken führt diese Reduktion soweit, dass Tellur und Phosphor elementar neben $\text{TiCl}_{4(\text{g})}$ vorliegen. Bei höheren Partialdrücken erfolgt die Gleichgewichtseinstellung, wie hier massenspektrometrisch beobachtet, auf Höhe von $\text{TeCl}_{2(\text{g})}$ und $\text{PCl}_{3(\text{g})}$ neben $\text{TiCl}_{4(\text{g})}$. Nur sehr hohe Chlorpartialdrücke ermöglichen die Koexistenz der drei höchst oxidierten Chloride $\text{TiCl}_{4(\text{g})}$, $\text{PCl}_{5(\text{g})}$ und $\text{TeCl}_{4(\text{g})}$. Da beim chemischen Transport nur ein geringer Chlorpartialdruck eingestellt wird, ist es für die Reaktionsführung unerheblich, ob direkt TiCl_4 , wie hier TeCl_4 , die Phosphorchloride PCl_5 oder PCl_3 oder sogar elementares Chlor eingesetzt wird; die Gleichgewichtseinstellung führt immer zur Bildung von TiCl_4 . Von den erwähnten chlorliefernden Substanzen ist jedoch das bei Raumtemperatur feste Tellurtetrachlorid am besten handhabbar und wurde daher hier verwendet.

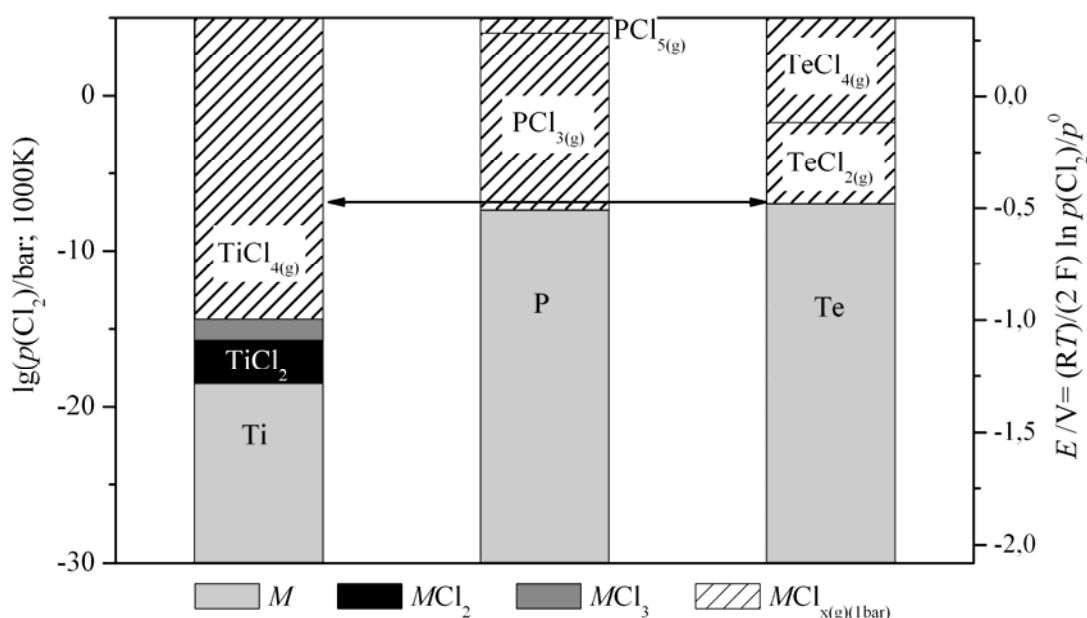


Abbildung 2.8: Chlorpartialdruck und elektrochemisches Potential über den Titan-, Tellur- und Phosphorchloriden berechnet für 1000 K; der Ausgleich des Chlorpartialdrucks erfolgt entlang des waagerechten Pfeils, dessen Höhe ist abhängig vom eingestellten Chlorpartialdruck.

2.3 Thermodynamische Modellierungen zu Synthese und Kristallzucht von Ti_2PTe_2

2.3.1 Thermodynamische Modellierung der binären Systeme Ti/Te und Ti/P

Zur Optimierung der Synthese von Ti_2PTe_2 wurde die Aufklärung der thermischen Zersetzung und der Gleichgewichtsbeziehungen im System Ti/P/Te durch thermodynamische Modellierung der Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte angestrebt. Zudem sollten allgemeingültige, auf andere Systeme $M/\text{P}/\text{Te}$ übertragbare Prinzipien zur Synthese ternärer Phosphidtelluride abgeleitet werden. Zur vollständigen Beschreibung des Systems Ti/P/Te ist die Berücksichtigung der binären Randphasen in den Systemen Ti/Te und Ti/P notwendig. Da für diese Phasen besonders im System Ti/P kaum thermodynamische Standarddaten bekannt sind, ist zunächst eine Abschätzung dieser Daten nötig. Zu ihrer Optimierung wurden mittels des Programms Chemsage [140] die binären Phasendiagramme Ti/Te und Ti/P modelliert und die auftretenden thermischen Effekte wie Schmelzpunkte, Eutektika und Peritektika an die in der Literatur [137, 141] für diese beiden Systeme veröffentlichten angepasst (Abbildungen 2.9 und 2.11). Dazu wurde neben den festen Phasen auch die flüssige Phase berücksichtigt. Insgesamt erfolgte die Modellierung der binären Systeme im Wechsel mit der des ternären Systems Ti/P/Te, so dass schließlich alle experimentell erhaltenen Ergebnisse durch einen konsistenten Datensatz wiedergegeben werden konnten. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Reproduktion der gemessenen Zersetzungsdrücke über $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}$ und $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ gelegt.

Bezüglich des Systems Ti/Te gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben zu den existierenden Phasen, wobei besonders zum Bereich von 50 bis 66,7 Atomprozent Tellur Widersprüche bestehen. In älteren Literaturstellen wird für diesen Bereich zumeist die Existenz einer Phase TiTe_x , $1 \leq x \leq 2$, mit breitem Homogenitätsgebiet angegeben [142, 143]. Später wurde die Existenz verschiedener diskreter Phasen mit geringeren Homogenitätsgebieten wie Ti_3Te_4 und TiTe_x , $0,75 \leq x \leq 1$, sowie weiterer Phasen im gesamten binären System Ti/Te festgestellt [144 – 147]. *Suzuki* und *Wahlberg* fanden schließlich durch Verdampfungsstudien mittels Massenspektrometrie und Thermogravimetrie die Phasen $\text{Ti}_2\text{Te}_{(\text{s})}$, $\text{Ti}_5\text{Te}_{4(\text{s})}$, $\text{TiTe}_{(\text{s})}$, $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$, $\text{Ti}_4\text{Te}_{7(\text{s})}$, $\text{Ti}_{10}\text{Te}_{19(\text{s})}$ und $\text{TiTe}_{2(\text{s})}$ [133], in neueren thermogravimetrischen Untersuchungen konnten *Cordes* und *Schmid-Fetzer* jedoch nur die Existenz von $\text{Ti}_5\text{Te}_{4(\text{s})}$, $\text{Ti}_3\text{Te}_{4(\text{s})}$, $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$, $\text{Ti}_5\text{Te}_{8(\text{s})}$ und $\text{TiTe}_{2(\text{s})}$ bestätigen [141]. Da diese Untersuchung die neueste zum gesamten binären System Ti/Te ist, wurde sie hier als Referenz zur Anpassung der thermischen Effekte verwendet. Daher wurden in der Modellierung die thermodynamischen Daten für die oben genannten Phasen mit Ausnahme

von $\text{Ti}_5\text{Te}_{8(s)}$ bestimmt. Das Homogenitätsgebiet dieser Phase grenzt genau an das von $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$.

Bei der Suche von Standardbildungsenthalpien und -entropien für die Titantelluride findet man bei *Kubaschewski* [148] Daten für $\text{TiTe}_{2(s)}$, $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ und eine im verwendeten Phasendiagramm [141] nicht vorhandene Phase „ $\text{TiTe}_{(s)}$ “. Da zu dieser Verbindung das Auftreten einer großen Phasenbreite angemerkt ist, wurden die angegebenen Daten mit fünf multipliziert als Startwert für $\text{Ti}_5\text{Te}_{4(s)}$ verwandt. *Pankratova* et al. geben für $\text{Ti}_5\text{Te}_{4(s)}$ einen sehr ähnlichen Wert an [134]. Auch bei *Mills* [135] finden sich Daten zu den Titantelluriden, die größtenteils auf den Untersuchungen von *Suzuki* und *Wahlberg* basieren [133], jedoch teilweise stark von denen bei *Kubaschewski* [148] tabellierten abweichen. Daher wurden alle Standardbildungsenthalpien und -entropien in der vorgenommenen Modellierung des Systems Ti/Te überprüft und angepasst.

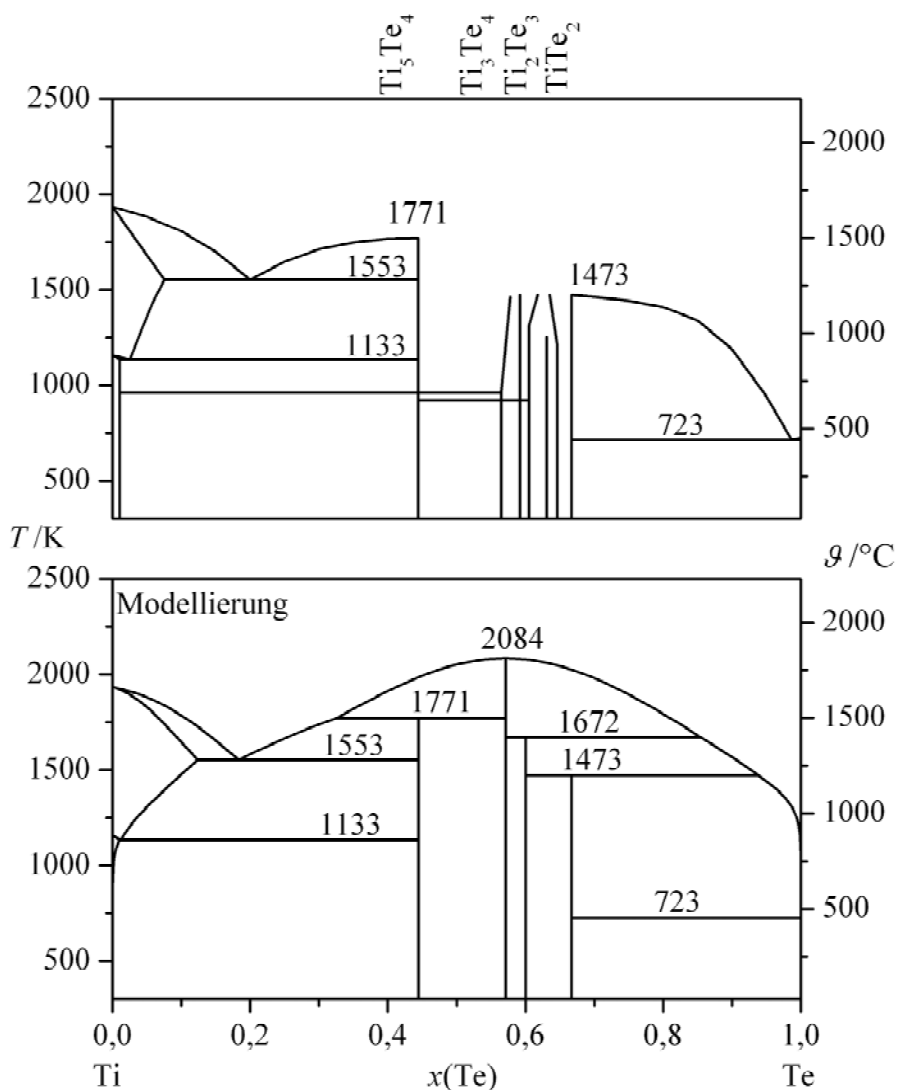


Abbildung 2.9: Aus der Literatur [141] entnommenes (oben) sowie aus der Modellierung mit Chemsage [140] erhaltenes Phasendiagramm (unten) des binären Systems Ti/Te.

Tabelle 2.1: Aus der Modellierung erhaltenene thermodynamische Daten für das System Ti/Te im Vergleich zu Literaturdaten (^a 5 · TiTe_(s): „wide homogeneity range“ [148]).

	$\Delta_B H_{298}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$S_{298}^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	Optimierung	Literatur	Optimierung	Literatur
TiTe _{2(s)}	-196,6	-213,1 [148]	136,4	117,2 [148]
Ti ₂ Te _{3(s)}	-397,1	-355 ± 40 [148]	208,2	207 ± 25 [148]
Ti ₃ Te _{4(s)}	-582,6	-466 ± 63 [135]	287,5	292 ± 38 [135]
Ti ₅ Te _{4(s)}	-621,2	-605 ± 100 ^a [148]	351,0	420 ± 40 ^a [148]
		-630 ± 10 [134]		379 ± 42 [135]
		-481 ± 84 [135]		

Im System Ti/P sind weniger thermodynamische Daten bekannt als im System Ti/Te. Obwohl das Phasendiagramm die Existenz der Verbindungen Ti₃P_(s), Ti₂P_(s), Ti₇P_{4(s)}, Ti₅P_{3(s)}, Ti₄P_{3(s)}, TiP_(s) und TiP_{2(s)} zeigt [137], wurde bislang nur die Bildungsenthalpie von TiP_(s) bestimmt [149]. Da von TiP_{2(s)} nicht einmal der Schmelzpunkt bekannt ist und so kein Anhaltspunkt für die Stabilität dieser Phase gegeben ist, wurde sie in der Modellierung nicht berücksichtigt. Da sie jedoch einen deutlich höheren Phosphorgehalt als Ti₂PTe_{2(s)} aufweist und somit im ternären Phasendiagramm weit entfernt vom Ti₂PTe_{2(s)} liegt, ist anzunehmen, dass sie für dessen Koexistenzbeziehungen keine Rolle spielt und somit vernachlässigt werden kann. Die Standardentropie der anderen binären Titanphosphide wurde gemäß der Regel nach *Neumann* und *Kopp* [vgl. 139] als Summe der Standardentropien von elementarem Titan und rotem Phosphor abgeschätzt. Für die Bestimmung der Bildungsenthalpien wurde zunächst ein linearer Verlauf derselben mit steigendem Phosphorgehalt von Ti_(s) zu TiP_(s) angenommen. Dabei erfolgt eine Normierung der Werte auf insgesamt ein Mol der Elemente, d.h. auf die gekürzten Summenformeln Ti_{1-x}P_x, wobei *x* den Stoffmengenanteil Phosphor bezeichnet. Die so erhaltenen Werte wurden jedoch nur als Startpunkt der Modellierung verwandt und währenddessen angepasst, so dass die Schmelzpunkte der einzelnen Phasen korrekt wiedergegeben werden konnten (Abb. 2.10).

Die Funktionen der Wärmekapazität waren weder für die Titantelluride noch für die Titanphosphide bekannt, daher wurden sie in linearisierter Form wiederum gemäß der Regel nach *Neumann* und *Kopp* abgeschätzt.

Alle Daten, die aus der Modellierung gewonnen wurden, sowie die daraus berechneten Phasendiagramme sind im Vergleich zu Literaturwerten in Tabelle 2.1 und 2.2 und Abbildung 2.9 und 2.11 dargestellt.

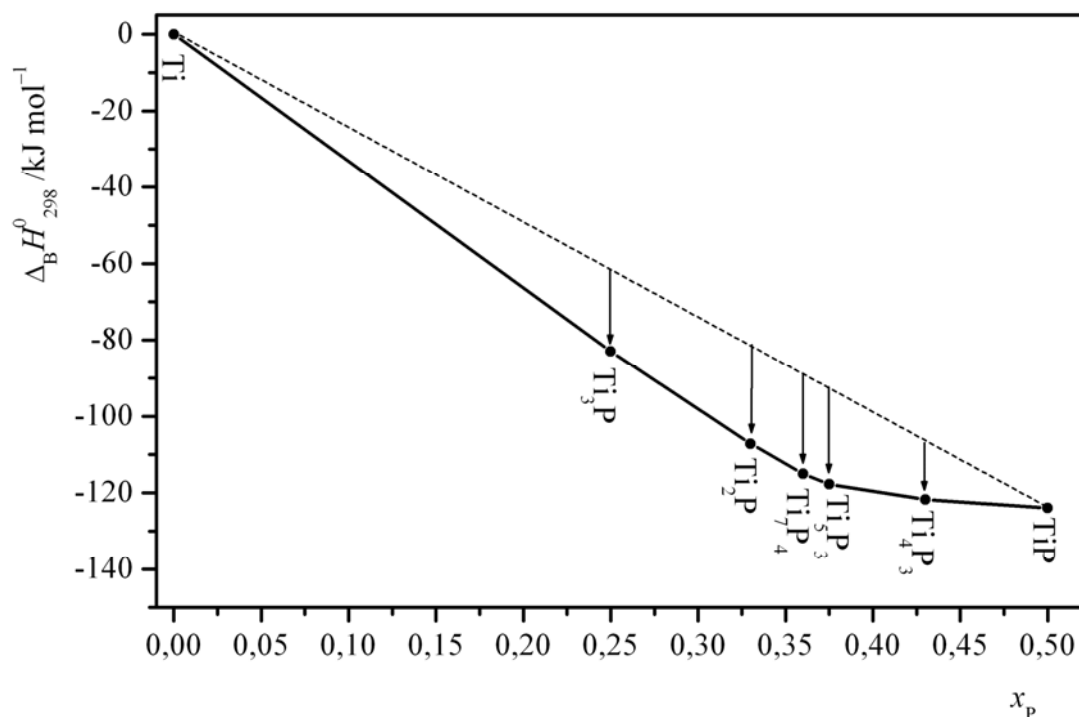


Abbildung 2.10: Verlauf der Standardbildungsenthalpien der binären Titanphosphide zwischen $\text{Ti}_{(s)}$ und $\text{TiP}_{(s)}$, jeweils normiert auf in Summe ein Mol beider Elemente. Die gestrichelte Linie gibt den linearen Verlauf der Ausgangswerte an, die senkrechten Pfeile kennzeichnen die Stabilisierung der einzelnen Phasen, die in der Modellierung angepasst wurde, um die Schmelzpunkte der einzelnen Phasen korrekt wiederzugeben.

Tabelle 2.2: Aus der Modellierung erhaltenene thermodynamische Daten für das System Ti/P im Vergleich zu Literaturdaten.

	$\Delta_B H^0_{298} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$S^0_{298} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	Optimierung	Literatur	Optimierung	Literatur
$\text{TiP}_{(s)}$	-248,0	-265,3 [149] -324 [149]	51,65	/
$\text{Ti}_4\text{P}_3_{(s)}$	-852,3	/	189,7	/
$\text{Ti}_5\text{P}_3_{(s)}$	-941,7	/	220,4	/
$\text{Ti}_7\text{P}_4_{(s)}$	-1265,0	/	303,3	/
$\text{Ti}_2\text{P}_{(s)}$	-321,6	/	83,7	/
$\text{Ti}_3\text{P}_{(s)}$	-331,8	/	114,4	/

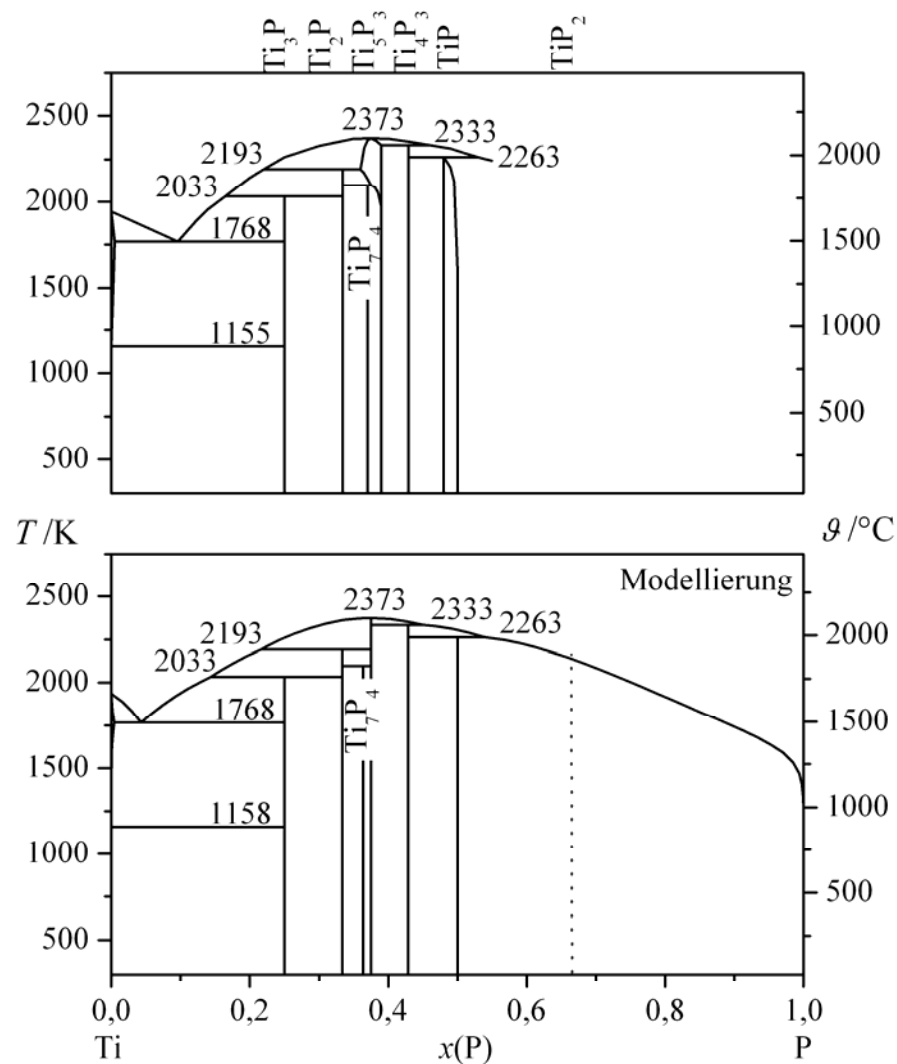


Abbildung 2.11: Aus der Literatur [137] entnommenes (oben) sowie aus der Modellierung mit Chemsage [140] erhaltenes Phasendiagramm (unten) des binären Systems Ti/P.

2.3.2 Thermodynamische Modellierung des ternären Systems Ti/P/Te

Im Wechsel mit der Optimierung der thermodynamischen Daten der binären Titantelluride und -phosphide wurde die Modellierung von Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten im ternären System Ti/P/Te mittels des Programms Tragmin [132] durchgeführt. In der Modellierung wurden neben den Elementen und der Verbindung $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ die Phosphide $\text{TiP}_{(s)}$, $\text{Ti}_5\text{P}_{3(s)}$ und $\text{Ti}_2\text{P}_{(s)}$, die Telluride $\text{TiTe}_{2(s)}$, $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ und $\text{Ti}_3\text{Te}_{4(s)}$ sowie die Gasphasenspezies $\text{Ti}_{(g)}$, $\text{Te}_{(g)}$, $\text{Te}_{2(g)}$, $\text{P}_{(g)}$, $\text{P}_{2(g)}$ und $\text{P}_{4(g)}$ berücksichtigt. Die Anzahl fester Phasen ist im verwendeten Programm limitiert, daher wurden die verwendeten binären Phasen so ausgewählt, dass eine umfassende Beschreibung der thermischen Zersetzung von Ti_2PTe_2 möglich erschien.

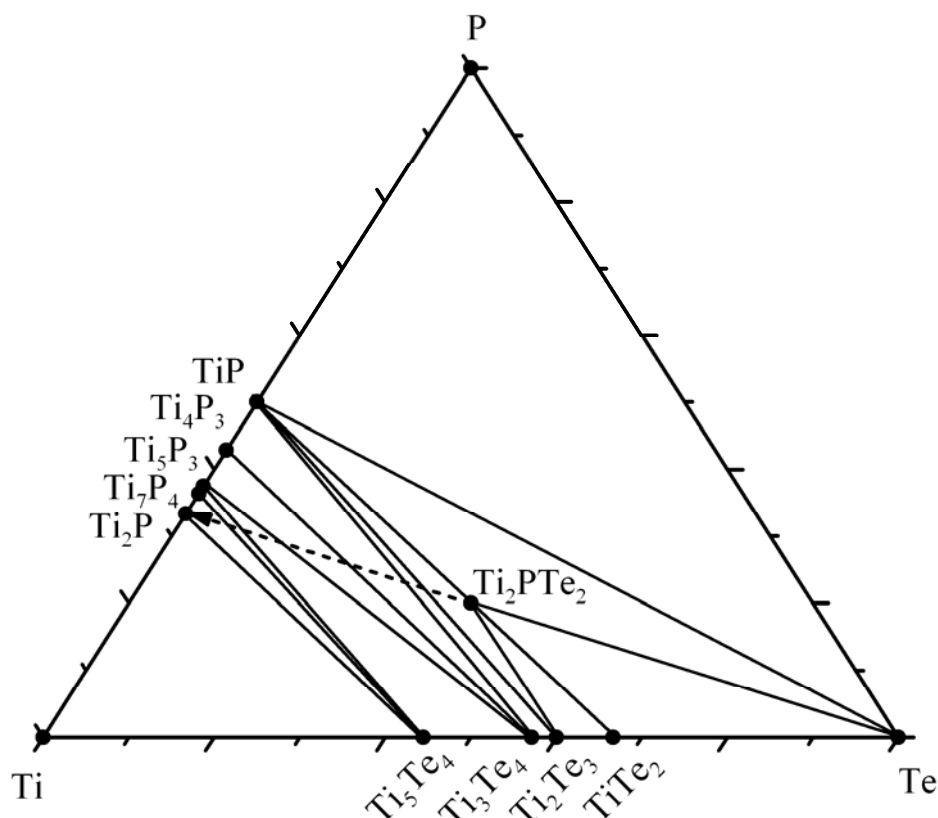


Abbildung 2.12: Mit Tragmin [132] berechnetes Phasendiagramm ($T = 1000\text{ K}$) des Systems Ti/P/Te, Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ unter Abgabe von $\text{Te}_{2(g)}$ entlang des gestrichelten Pfeils, die in der Modellierung nicht berücksichtigten Phasen $\text{Ti}_4\text{P}_{3(s)}$ und $\text{Ti}_7\text{P}_{4(s)}$ wurden ergänzt.

Wie bereits beschrieben, wurde bei der Modellierung zunächst besonderer Wert auf die Reproduktion experimenteller Daten wie z.B. des gemessenen Gesamtdrucks gelegt. Im dargestellten Verlauf der Gesamtdruckmessungen an $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ und $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ (Abb. 2.2) sind daher auch die in der Modellierung erhaltenen Drücke über diesen Phasen dargestellt. Erst als die Übereinstimmung zwischen Experimenten und Modellierung — auch in den binären Systemen — gegeben war, wurde der Datensatz als hinreichend konsistent akzeptiert und die Daten für weitere Berechnungen verwendet.

Das erhaltene Phasendiagramm des Systems Ti/P/Te ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die darin enthaltenen Koexistenzgebiete $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}$ und $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Te}_{(s)}/\text{TiP}_{(s)}$ wurden durch Festkörperreaktionen im betreffenden Temperaturbereich bestätigt. Zusätzlich zu den in der Modellierung gefundenen Koexistenzgebieten wurden die der nicht berücksichtigten Phasen gestrichelt dargestellt. Über dem Dreiphasengebiet $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}$ (Abb. 2.13) wird die Zusammensetzung der Gasphase maßgeblich von der Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ bestimmt. Die tellurhaltigen Spezies $\text{Te}_{2(g)}$ und $\text{Te}_{(g)}$ weisen den höchsten Partialdruck auf. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen werden also durch die Modellierung bestätigt. Hier erscheinen zwar auch phosphorhaltige

Spezies in der Gasphase, deren Partialdruck liegt allerdings mehrere Größenordnungen unter dem der druckreichsten tellurhaltigen Spezies, ihre Rolle in der Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ kann damit vernachlässigt werden.

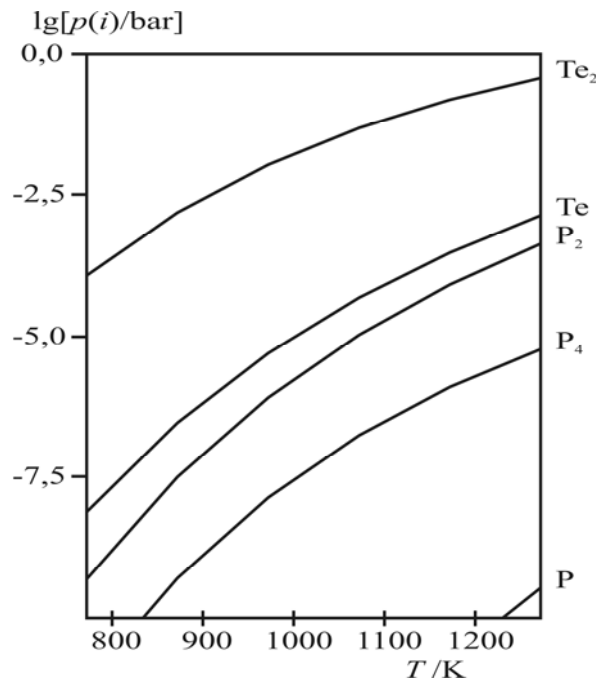


Abbildung 2.13: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über dem Koexistenzgebiet $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}$.

Verlässt man das Koexistenzgebiet $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}$ in Richtung elementaren Titans, wird also tellur- und phosphorärmer, so nimmt sowohl der Tellur- als auch der Phosphordruck sukzessive ab (Abb. 2.14). Im gesamten titanreichen Teil des ternären Phasendiagramms sind tellurhaltige Spezies druckbestimmend, so dass die Zersetzung der Titan-telluride relevant für die in diesem System ablaufenden Festkörper-Gasphasengleichgewichte ist. Die Titanphosphide sind so stabil, dass deren Zersetzung im hier betrachteten Temperaturbereich von 773 bis 1273 K nur mit sehr geringen Partialdrücken abläuft. Die berechneten Partialdrücke über dem Koexistenzgebiet $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{TiTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ entsprechen fast denen über dem Bodenkörper $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}$ erhaltenen, so wie auch der experimentell bestimmte Zersetzungsdruck von $\text{TiTe}_{2(s)}$ fast dem von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ entspricht. Im titanarmen Bereich des Phasendiagramms, wenn im Bodenkörper elementarer Phosphor oder elementares Tellur auftritt, wird der Partialdruck von der Sublimation dieser Elemente bestimmt, es bilden sich also sehr hohe Phosphor- bzw. Tellurdrücke aus.

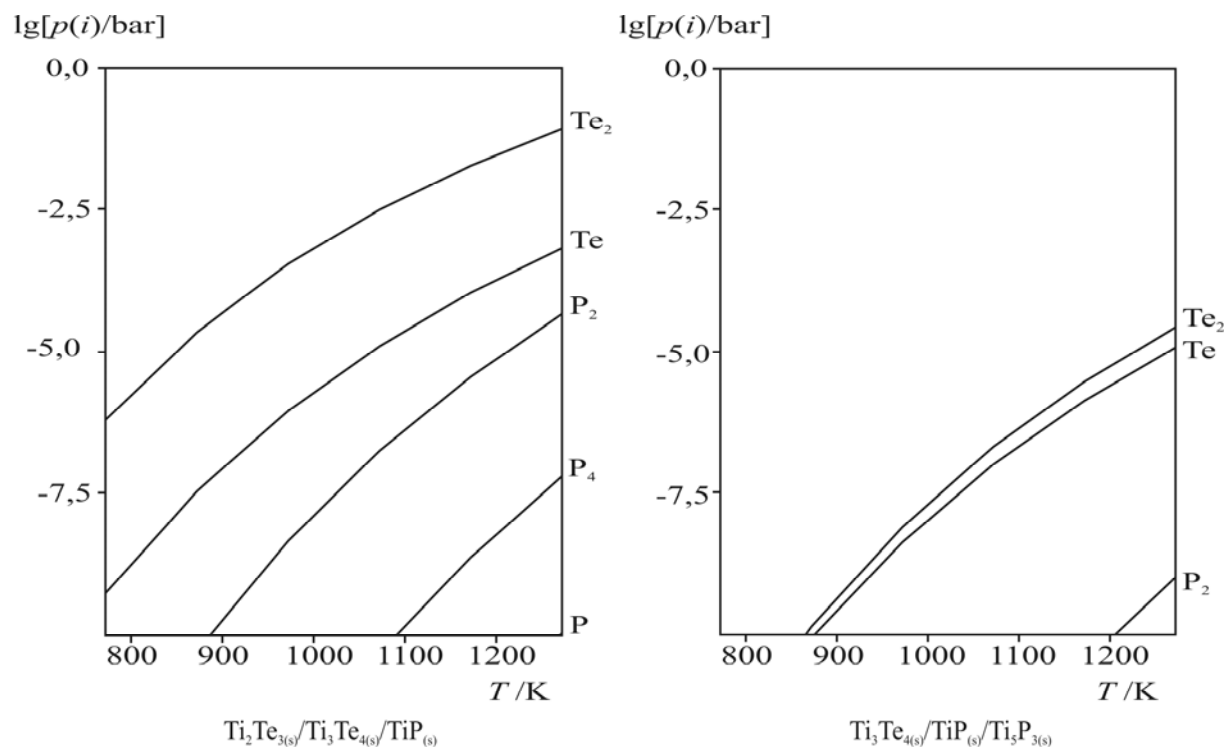
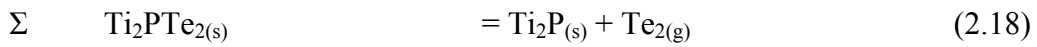
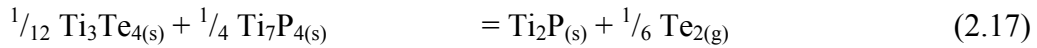
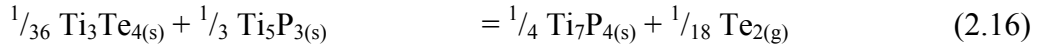
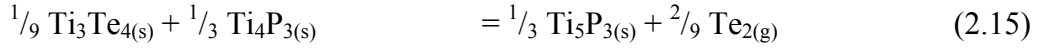
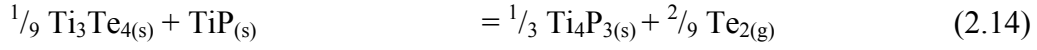
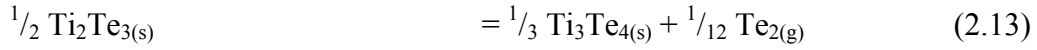
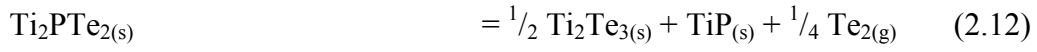


Abbildung 2.14: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über den angegebenen Koexistenzgebieten.

2.3.3 Zur thermischen Zersetzung von Ti_2PTe_2

Zersetzt sich $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ unter Abgabe von $\text{Te}_{2(g)}$, so nimmt der Tellurgehalt des resultierenden Bodenkörpers kontinuierlich entlang des im Phasendiagramms (Abb. 2.12) eingezeichneten Pfeils ab. Schließlich wird die Phase $\text{Ti}_2\text{P}_{(s)}$ erreicht, die kein Tellur mehr enthält, die Zersetzung ist daher abgeschlossen. Jeder Schnitt dieses Pfeils mit einer Koexistenzlinie zweier Phasen entspricht einem einzelnen Zersetzungsgleichgewicht, da anschließend ein neues Dreiphasengebiet erreicht wird. Betrachtet man dahingehend das berechnete Phasendiagramm, so sieht man unter Berücksichtigung der Titanphosphide $\text{Ti}_4\text{P}_{3(s)}$ und $\text{Ti}_7\text{P}_{4(s)}$ sechs Zersetzungsstufen. Die ablaufenden Reaktionen sind in Gleichung (2.12 – 2.17) aufgeführt. Gleichung (2.18) gibt schließlich die Gesamtzerersetzung als Summe der Einzelprozesse wieder; Endprodukt ist, wie bereits erwähnt, $\text{Ti}_2\text{P}_{(s)}$. Auffallend an dem gezeigten Mechanismus ist, dass es sich nur bei den ersten beiden Schritten um typische Zersetzungsreaktionen handelt, bei denen ein festes Edukt unter Abgabe einer gasförmigen Spezies zu einem oder mehreren anderen Feststoffen reagiert. Bei den anderen Schritten handelt es sich um Bildungsreaktionen, bei denen aus zwei Edukten ein neuer Feststoff und ein gasförmiges Nebenprodukt gebildet werden. Diese Bildungsreaktionen ähneln klassischen Feststoffreaktionen und laufen daher relativ langsam ab. Daraus erklärt sich die unterschiedlich weit

fortgeschrittene Zersetzung in den thermogravimetrischen Messungen in Abhängigkeit von der Heizrate.



Die Abnahme des Tellurdrucks über den nachfolgend durchschrittenen Koexistenzgebieten wurde bereits bei der Modellierung des ternären Systems Ti/P/Te beschrieben. Die einzelnen Zersetzungsdruckgeraden lassen sich aber auch direkt aus den Gleichungen (2.19 – 2.22) berechnen. Dabei bezeichnen $\Delta_{\text{R}} H^0$ und $\Delta_{\text{R}} S^0$ immer die Reaktionsenthalpie bzw. die Reaktionsentropie der betrachteten Zersetzungsreaktion bei einer definierten Temperatur normiert auf die Abgabe von einer Formeleinheit $\text{Te}_{2(\text{g})}$. Für die Berechnung bei $T = 1000 \text{ K}$ ergibt sich das in Abbildung 2.15 dargestellte Barogramm. Hierin bestätigt sich die bereits beschriebene Phasenfolge bei der Zersetzung.

$$\Delta_{\text{R}} G^0 = \Delta_{\text{R}} H^0 - T \Delta_{\text{R}} S^0 \quad (2.19)$$

$$\Delta_{\text{R}} G^0 = -RT \ln K_{\text{p}} = -RT \ln(p(\text{Te}_2)/\text{bar}) \quad (2.20)$$

$$\ln(p(\text{Te}_2)/\text{bar}) = -\frac{\Delta_{\text{R}} H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{\text{R}} S^0}{R} \quad (2.21)$$

$$\lg(p(\text{Te}_2)/\text{bar}) = -\frac{\Delta_{\text{R}} H^0}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{\text{R}} S^0}{2,303R} \quad (2.22)$$

Vergleicht man die hier formulierten Zersetzungsschritte mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse, so erkennt man, dass dort die Gleichgewichte (2.12) und (2.13) nicht aufgelöst und damit in einer Stufe detektiert werden. In den nächsten zwei

Abbaustufen folgt das Durchlaufen der Phasenbreite von TiP und Gleichgewicht (2.14), und schließlich läuft zu Ende der Messung Gleichgewicht (2.15) ab. Dieser Zersetzungsschritt ist jedoch bei Erreichen der Endtemperatur von 1500°C nicht abgeschlossen. Übereinstimmend mit dieser Interpretation wurde im verbleibenden Bodenkörper nach der Thermogravimetrie röntgenographisch $\text{Ti}_5\text{P}_{3(s)}$ nachgewiesen. In der Gesamtdruckmessung erfolgt hingegen bei ausreichend großer Bodenkörpermenge nur der erste Zersetzungsschritt, weshalb dort die Bildung von $\text{TiP}_{(s)}$ beobachtet wurde.

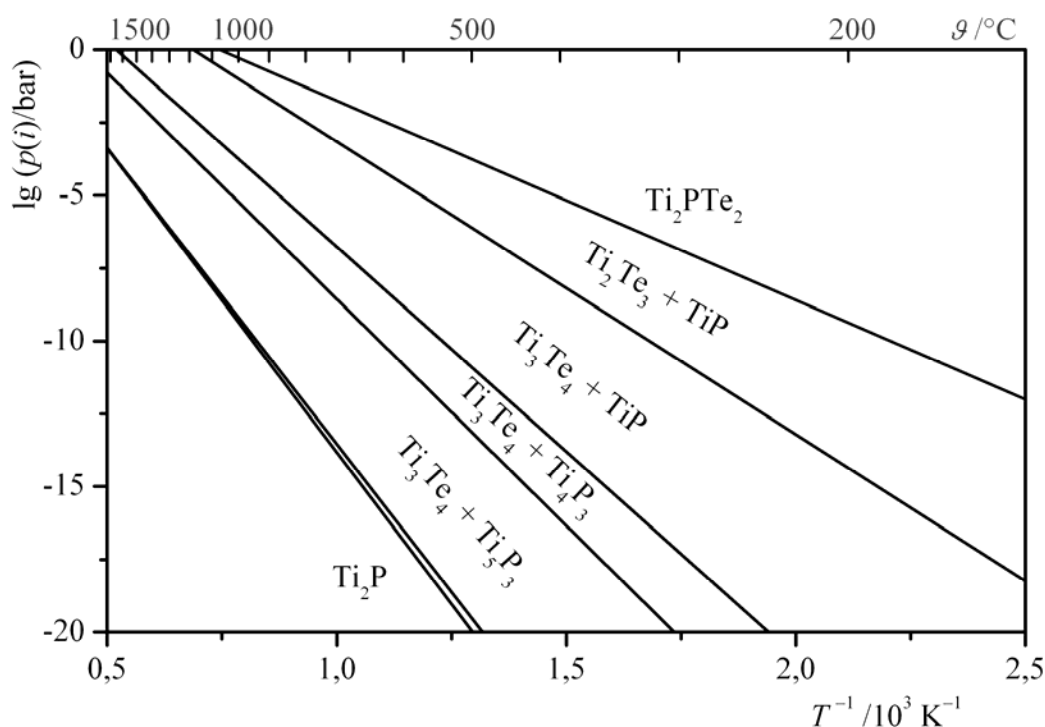


Abbildung 2.15: Tellurpartialdrücke $p(i)$ ($i = \text{Te}_{2(g)}$) über den bei der Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ zu $\text{Ti}_2\text{P}_{(s)}$ und $\text{Te}_{2(g)}$ überschrittenen Koexistenzlinien, unbeschrifteter schmaler Bereich: $\text{Ti}_3\text{Te}_{4(s)} + \text{Ti}_7\text{P}_{4(s)}$.

2.3.4 Optimierung der Synthese von Ti_2PTe_2 aus den Elementen

Auf der Grundlage der verschiedenen oben beschriebenen Ergebnisse wurde die Synthese von Ti_2PTe_2 optimiert. Dabei muss man verschiedene Probleme berücksichtigen. Zum ersten sind, Phosphor und Tellur sehr leicht flüchtig, so dass sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches leicht durch Sublimation dieser beiden Edukte ändert. Dem kann man entgegen wirken, indem man zum einen dafür sorgt, dass der zu reagierende Bodenkörper sich immer an der kältesten Stelle der Ampulle befindet, so dass die Kondensation der Gasphase auf dem Bodenkörper erfolgt. Zum anderen ist ein kleines Ampullenvolumen zu wählen. Da sich bei jeder Temperatur ein spezifischer Tellur- bzw. Phosphorgleichgewichtsdruck aufbaut, dieser

aber gemäß der Gleichung für ideale Gase bei kleinem Volumen durch eine geringere Stoffmenge als bei größerem Volumen erzeugt wird, ist bei geringen Volumina die durch Sublimation in die Gasphase übergehende Stoffmenge gering.

Wie in der Gesamtdruckmessung zu sehen, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung der Elemente zur Bildung von Ti_2PTe_2 erst ab etwa 600 °C. In Festkörperreaktionen mit mehreren Wochen Temperung wurde jedoch bei dieser Temperatur kaum Ti_2PTe_2 gefunden, erst ab etwa 800 °C zeigte sich eine quantitative Bildung dieser Verbindung. Bei dieser hohen Temperatur läuft bereits die erste Stufe der Zersetzung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ zu $\text{TiP}_{(s)}$, $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ und $\text{Te}_{2(g)}$ ab. Daher ist es nötig, das Reaktionsgemisch so langsam abzukühlen, dass eine vollständige Rückreaktion der gebildeten Gasphase mit dem Bodenkörper, also eine Umkehr von Gleichgewicht (2.12), möglich ist. Wie die Zersetzung selbst läuft auch die Rückreaktion relativ langsam ab, es sind daher lange Reaktionszeiten notwendig.

Unter Berücksichtigung der hier erwähnten Punkte stellte sich das bei der Synthese beschriebene Temperaturregime als günstig heraus.

2.3.5 Thermodynamische Modellierung des Systems Ti/Te/P/O

Nach Erhalt der optimierten thermodynamischen Daten für das ternäre System Ti/P/Te wurde auch das quaternäre System Ti/P/Te/O modelliert, um die ablaufenden Prozesse bei der Synthese von Ti_2PTe_2 durch eine Thermitreaktion aus Tellurdioxid und Phosphorpentoxid genauer beschreiben zu können, als bislang unter Verwendung der elektrochemischen Spannungsreihe für Oxide [128] geschehen. Hierzu wurde ein reduzierter Datensatz unter Verwendung weniger fester Phasen verwandt. Dabei handelte es sich neben der ternären Phase $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ und den Elementen $\text{Ti}_{(s)}$, $\text{Te}_{(s)}$ und $\text{P}_{(s, \text{rot})}$ um das Titanmonophosphid $\text{TiP}_{(s)}$, die Telluride $\text{TiTe}_{2(s)}$ und $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}$ sowie die Oxide $\text{TiO}_{2(s, \text{Rutil})}$, $\text{Ti}_3\text{O}_{5(s)}$, $\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{TeO}_{2(s)}$ und $\text{P}_4\text{O}_{10(s)}$.

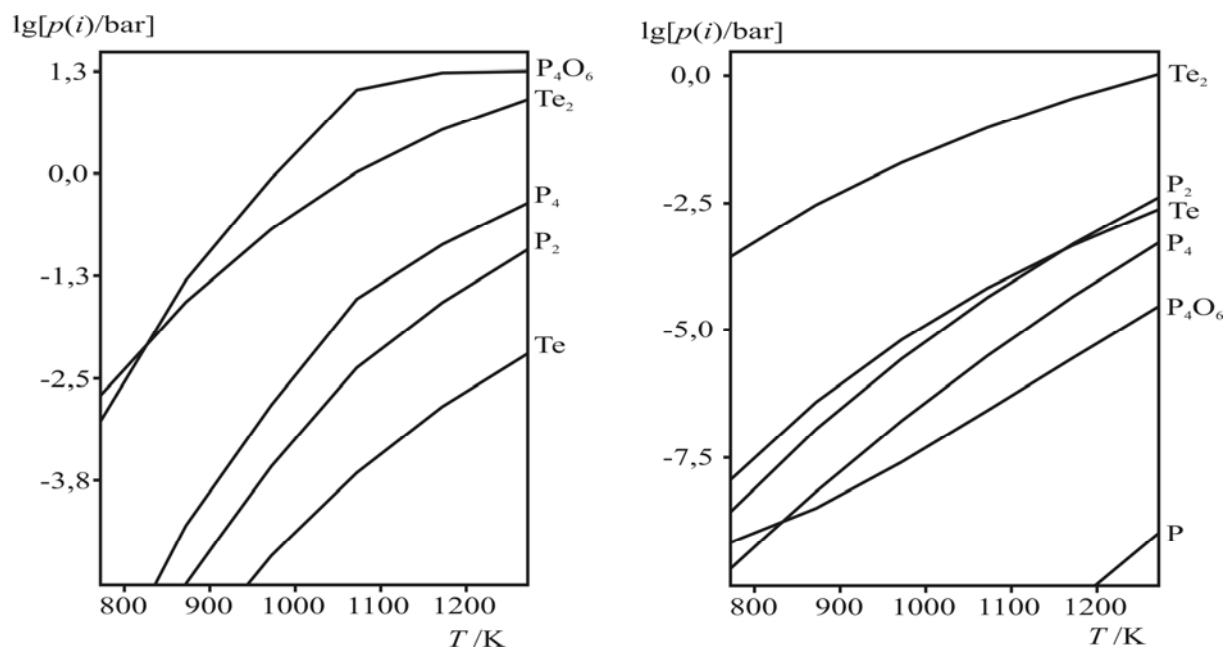


Abbildung 2.16: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über den Koexistenzgebieten $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{TiO}_{2(s)}/\text{TiP}_{(s)}/\text{Te}_{(s)}$ (links) und $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{TiP}_{(s)}/\text{Ti}_3\text{O}_{5(s)}/\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$ (rechts).

Es ergibt sich grundsätzlich der bereits aus der Spannungsreihe bekannte Zusammenhang: Gemäß der Berechnung der einzelnen Partialdrücke über einem Bodenkörper, der Titandioxid und Ti_2PTe_2 enthält, wird Tellur vollständig zum Element reduziert; der Sauerstoffpartialdruck ist aber so hoch, dass $\text{P}_4\text{O}_{6(g)}$ den höchsten Partialdruck des Systems aufweist, Phosphor wird also nur teilweise reduziert (Abb. 2.16, links). Erniedrigt man den Sauerstoffpartialdruck bis zum Ti_3O_5 , nimmt auch der Partialdruck von $\text{P}_4\text{O}_{6(g)}$ deutlich ab (Abb. 2.16, rechts). Über festem Ti_2O_3 ist er schließlich so gering, dass er für die ablaufenden Redoxprozesse kaum noch relevant ist (Abb. 2.17).

Dennoch ergibt die Modellierung immer die Bildung von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ neben den oxidischen und weiteren binären Phasen im Bodenkörper. Daran zeigt sich, dass die Betrachtung der Gleichgewichtsbeziehungen der binären Oxide nicht ausreicht, um die Koexistenzbeziehungen im quaternären Raum komplett zu erfassen. Sie bietet allerdings die Einschätzung, ob ein gewisser Redoxprozess grundsätzlich möglich ist. In Abbildung 2.18 ist das quaternäre Phasendiagramm des Systems Ti/P/Te/O mit den aus der Modellierung erhaltenen Koexistenzgebieten dargestellt. Dabei entsprechen die Koexistenzlinien in den ternären Räumen Ti/P/O und Ti/Te/O denen, die sich auch aus der Spannungsreihe der Oxide ergeben, durch den Übergang in die gekennzeichneten quaternären Räume erreicht man dennoch jeweils die Koexistenz zu der Zielverbindung Ti_2PTe_2 .

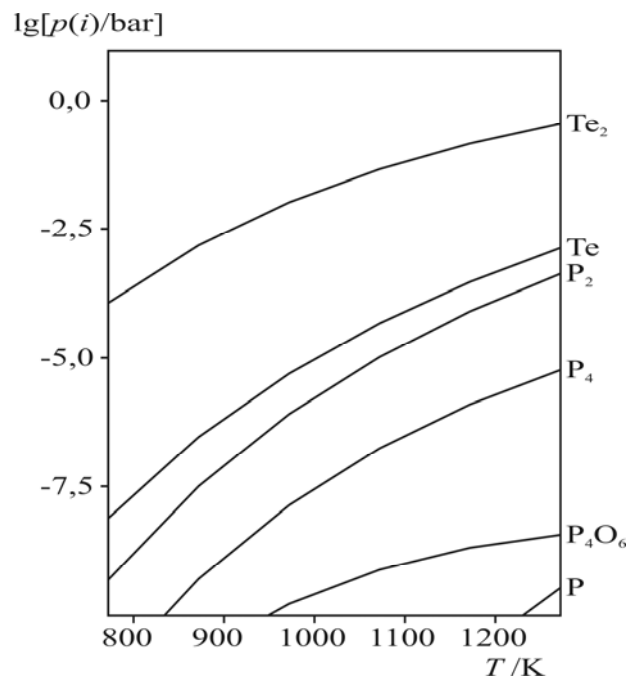


Abbildung 2.17: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über dem Koexistenzgebiet $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(\text{s})}/\text{TiP}_{(\text{s})}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(\text{s})}/\text{Ti}_2\text{O}_{3(\text{s})}$.

Obwohl die Bildung von Ti_2PTe_2 auch neben TiO_2 möglich ist, ist es für die Synthese am günstigsten, im Sauerstoffpartialdruckbereich von Ti_2O_3 zu arbeiten. Dabei ist der Partialdruck von $\text{P}_4\text{O}_{6(\text{g})}$ so gering, dass sich geringere Probleme durch den Verlust der Ausgangszusammensetzung ergeben. Arbeitet man dagegen im Sauerstoffpartialdruckbereich von TiO_2 , liegt immer P_4O_6 im Gleichgewicht vor und der eingesetzte Phosphor steht nicht vollständig zur Umsetzung zur Zielverbindung Ti_2PTe_2 zur Verfügung. Es wäre daher notwendig, einen Phosphorüberschuss einzusetzen, wodurch die gesamte Synthese erschwert würde. Insofern ist es günstiger, die Entstehung von $\text{P}_4\text{O}_{6(\text{g})}$ zu vermeiden und unter geringerem Sauerstoffpartialdruck direkt die vollständige Reduktion von Tellur und Phosphor anzustreben.

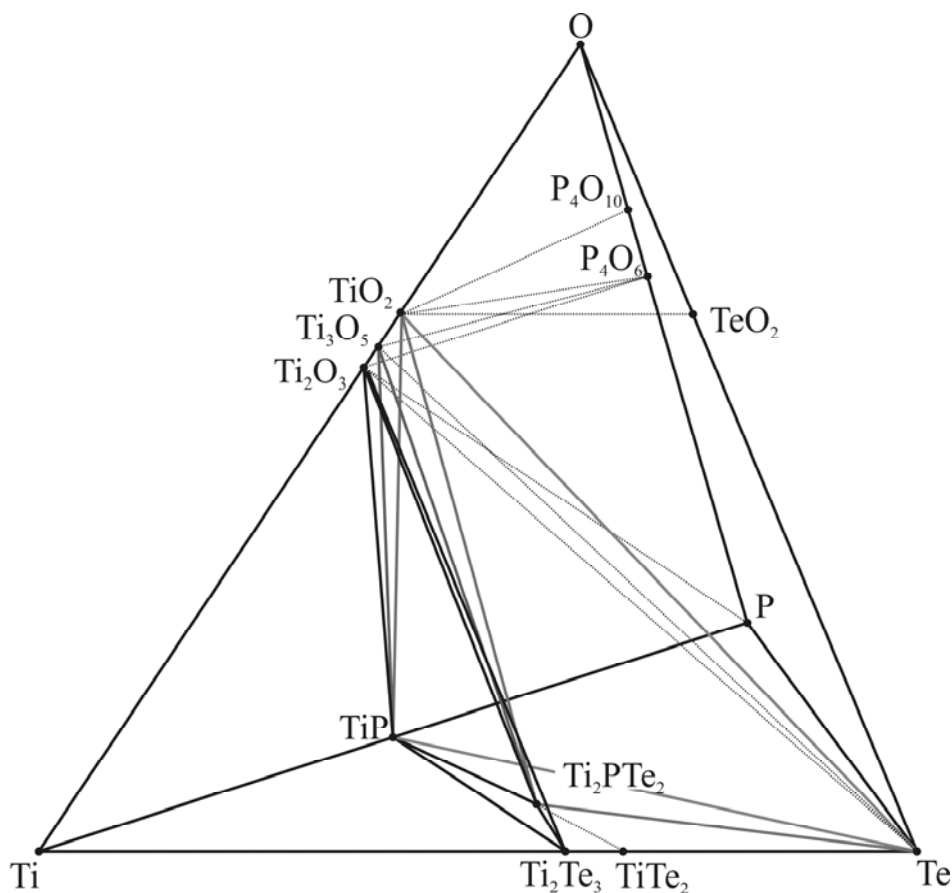


Abbildung 2.18: Phasendiagramm des quaternären Systems Ti/P/Te/O, dargestellt sind die quaternären Räume, über denen die in Abbildung 2.16 und 2.17 gezeigten Gasphasenzusammensetzungen berechnet wurden (durchgezogene Linien) sowie die aus der Spannungsreihe fester Oxide [128] erhaltenen Koexistenzbeziehungen in den ternären Systemen Ti/P/O und Ti/Te/O (gepunktete Linien). Alle weiteren Koexistenzen und Phasen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

2.3.6 Thermodynamische Modellierung des Chemischen Transports von Ti_2PTe_2 im System Ti/P/Te/Cl

Auf Grund der inkongruenten Zersetzung von Ti_2PTe_2 ist eine direkte Kristallzucht dieser Verbindung aus der Schmelze oder über die Gasphase durch Sublimation nicht möglich. Daher erfolgte die Kristallzucht von Ti_2PTe_2 über die Methode des chemischen Transports unter Verwendung von TeCl_4 . Diese Methode ermöglicht zudem die Trennung von Stoffgemischen, wie hier die Isolierung von Ti_2PTe_2 aus dem Reaktionsprodukt der Thermitreaktion, also einem Gemisch aus Ti_2PTe_2 und Ti_2O_3 .

Beim chemischen Transport reagiert ein fester oder flüssiger Stoff AB_x in einer Gleichgewichtsreaktion mit einem gasförmigen Transportmittel X zu nur gasförmigen Produkten — den transportwirksamen Spezies (Gleichung 2.23) [150]. Durch Anlegen eines

Potentialgradienten — meist verwirklicht durch einen Temperaturgradient — erfolgt an anderer Stelle des Systems die Gleichgewichtsumkehr und damit die Kondensation von A.



Damit ein chemischer Transport abläuft, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: zum einen muss jede Komponente der zu transportierenden Verbindung in hinreichendem Umfang in die Gasphase übergehen. Ein Maß dafür ist die Gasphasenlöslichkeit λ , in der alle Spezies i in denen eine Komponente k in der Gasphase vorliegt, berücksichtigt werden (Gleichung 2.24) [151].

$$\lambda = \frac{p^*(k)}{p^*(L)} = \frac{\sum p_i(k)}{\sum p_i(L)} \quad (2.24)$$

Zum zweiten muss die Gasphasenlöslichkeit der einzelnen Komponenten so stark temperaturabhängig sein, dass eine Umkehr des Transportgleichgewichts innerhalb moderater Temperaturgradienten möglich ist. Nur dann kommt es zum wirksamen Fluss aller Komponenten vom Auflösungsraum zum Abscheidungsraum. Zur Beurteilung dieses Flusses wird die Transportwirksamkeit Δ betrachtet, die die Löslichkeitsdifferenz der einzelnen Spezies zwischen dem Auflösungsraum — der Quelle — und dem Abscheidungsraum — der Senke — gemäß Gleichung (2.25) berücksichtigt [152]. Es erfolgt eine Normierung auf ein Lösungsmittel L , damit nur Druckdifferenzen, die auf ablaufende chemische Gleichgewichte zurückzuführen sind, berücksichtigt werden. Druckdifferenzen auf Grund der thermischen Ausdehnung der Gase in Abhängigkeit von der Temperatur gehen so nicht ein. Ist $\Delta < 0$, heißt das, die betreffende Spezies wird in der Quelle verbraucht und in der Senke gebildet, es handelt sich damit um ein Transportmittel. Im Gegensatz dazu werden transportwirksame Spezies in der Quelle gebildet und in der Senke verbraucht, womit $\Delta > 0$ wird.

$$\Delta = \left(\frac{p_i}{p^*_L} \right)_{T, \text{Quelle}} - \left(\frac{p_i}{p^*_L} \right)_{T, \text{Senke}} \quad (2.25)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Festkörper-Gasphasengleichgewichte im System Ti/P/Te/Cl modelliert, um ein Verständnis über den Mechanismus des chemischen Transports von Ti_2PTe_2 entwickeln zu können. Dazu wurden chlorhaltige Gasphasenspezies sowie die feste Phase $\text{TeCl}_{4\text{(s)}}$ in die Modellierung einbezogen. Über einem Bodenkörper

$\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}/\text{TeCl}_{4(s)}$ zeigt die Modellierung die Bildung von $\text{TiCl}_{4(g)}$ mit hohem Partialdruck (Abbildung 2.19). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den massenspektrometrischen Untersuchungen des chemischen Transports von Ti_2PTe_2 sowie den Aussagen der elektrochemischen Spannungsreihe der Chloride [128] (vgl. Abschnitt 2.2.5). Im Druckbereich von über 10^{-5} bar findet man weiterhin die Gasphasenspezies $\text{Te}_{2(g)}$, $\text{Te}_{(g)}$, $\text{TeCl}_{2(g)}$ und $\text{P}_{2(g)}$. Damit liegt eine ausreichende Auflösung aller drei Komponenten in die Gasphase vor, ein chemischer Transport von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ ist also grundsätzlich möglich.

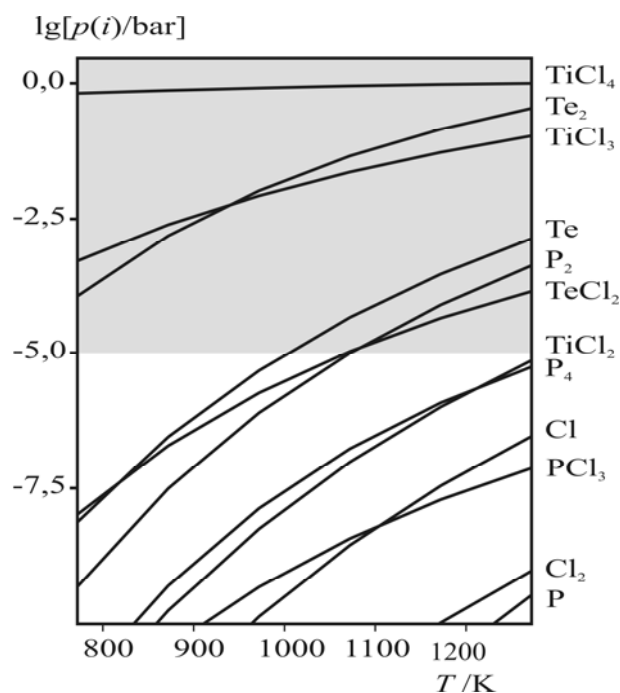


Abbildung 2.19: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über dem Koexistenzgebiet $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}/\text{TeCl}_{4(s)}$, grau gekennzeichnet ist der transportrelevante Bereich, $p(i) > 10^{-5}$ bar.

Die berechneten Transportwirksamkeiten zeigen, dass $\text{TiCl}_{4(g)}$ mit $\Delta < 0$ als Transportmittel wirkt und $\text{TiCl}_{3(g)}$ und $\text{Te}_{2(g)}$ mit $\Delta > 0$ transportwirksame Spezies sind. Damit wäre kein Transport von Ti_2PTe_2 möglich, da kein Stofftransport des Phosphors ablaufen würde. Dennoch zeigt die Modellierung den Transport dieser Phase neben dem von $\text{TiTe}_{2(s)}$. Wenn man jedoch sehr niedrige Transportwirksamkeiten berücksichtigt, erkennt man das Auftreten von $\text{P}_{2(g)}$ als transportwirksame Spezies (Abb. 2.20). Diese geringe Transportwirksamkeit von $\text{P}_{2(g)}$ limitiert den chemischen Transport von $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}$ und erklärt damit die auffallend niedrige Transportrate. Der chemische Transport von Ti_2PTe_2 kann nach Abzug sekundärer Gleichgewichte wie der Dissoziation von $\text{P}_{4(g)}$ zu $\text{P}_{2(g)}$ und $\text{Te}_{2(g)}$ zu $\text{Te}_{(g)}$ mit einem formal

dominierenden Transportgleichgewicht beschrieben werden (Gl. 2.26). Der Simultantransport von $\text{TiTe}_{2(s)}$ erfolgt wie in Gleichgewicht (2.27) beschrieben.

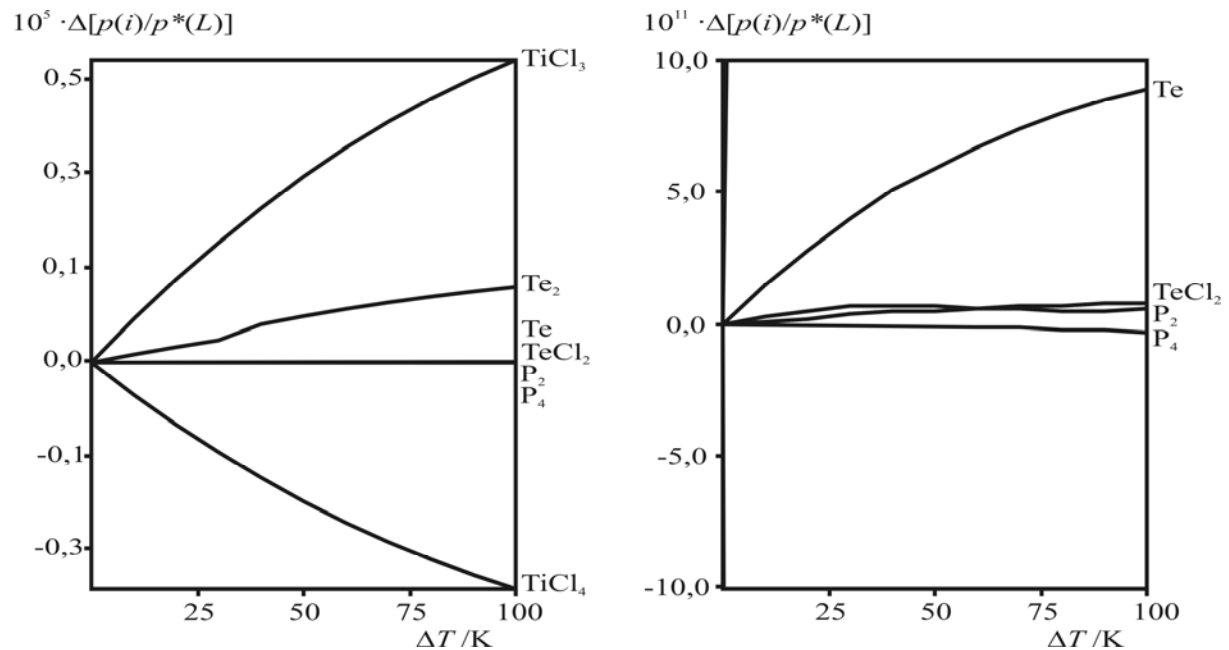
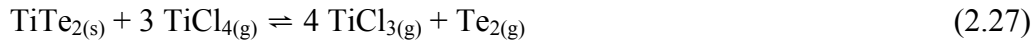
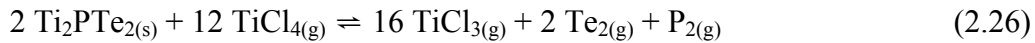


Abbildung 2.20: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Transportwirksamkeit $\Delta(p(i)/p^*(L))$ über einem festen Bodenkörper $\text{Ti}_2\text{PTe}_{2(s)}/\text{Ti}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{TiP}_{(s)}/\text{TeCl}_{4(s)}$, rechts erkennt man die begrenzte geringe Transportwirksamkeit von $\text{P}_{2(g)}$.

2.4 Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von Ti_2PTe_2

2.4.1 Zur Kristallstruktur von Ti_2PTe_2

An den über chemischen Transport gewonnenen Einkristallen von Ti_2PTe_2 wurde dessen Kristallstruktur bestimmt. Details zur Strukturlösung und -verfeinerung finden sich im Anhang 7.6. Ti_2PTe_2 kristallisiert isotyp zu dem Mineral Tetradymit Bi_2STe_2 [153] in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). In der Struktur sind sowohl Phosphid- als auch Telluridionen in hexagonalen Schichten angeordnet. Diese Schichten sind entlang der hexagonalen c -Achse so gestapelt, dass jeweils zwei Tellurschichten auf eine Phosphorschicht folgen. Die dadurch entstehenden Oktaederlücken zwischen Phosphid- und Telluridionen sind vollständig mit Titankationen gefüllt, die zwischen benachbarten Tellurschichten bleiben leer. Dadurch

entstehen [Te-Ti-P-Ti-Te]-Schichtpakete, die voneinander durch van-der-Waals-Lücken getrennt sind. Anders beschrieben bilden die Anionen eine dichteste Kugelpackung der Stapelfolge (ABABCBCAC), wie sie auch von elementarem Samarium bekannt ist [154]. In dieser Packung besetzen die Titankationen geordnet zwei Drittel der Oktaederlücken, wobei jede dritte Lückenschicht leer bleibt (Abbildung 2.21).

Die Telluratome, die in benachbarten Schichten aufeinander folgen, sind mit $3,859(1) \text{ \AA}$ im Ti_2PTe_2 weiter voneinander entfernt als in der verwandten Verbindung Bi_2SeTe_2 ($3,6655 \text{ \AA}$; [155]). Da Titan eine geringere Elektronegativität als Bismut hat [156], ist die negative Partialladung am Tellur im Ti_2PTe_2 größer. Damit kommt es auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der gleichgeladenen Ionen zu einem größeren Te-Te-Abstand.

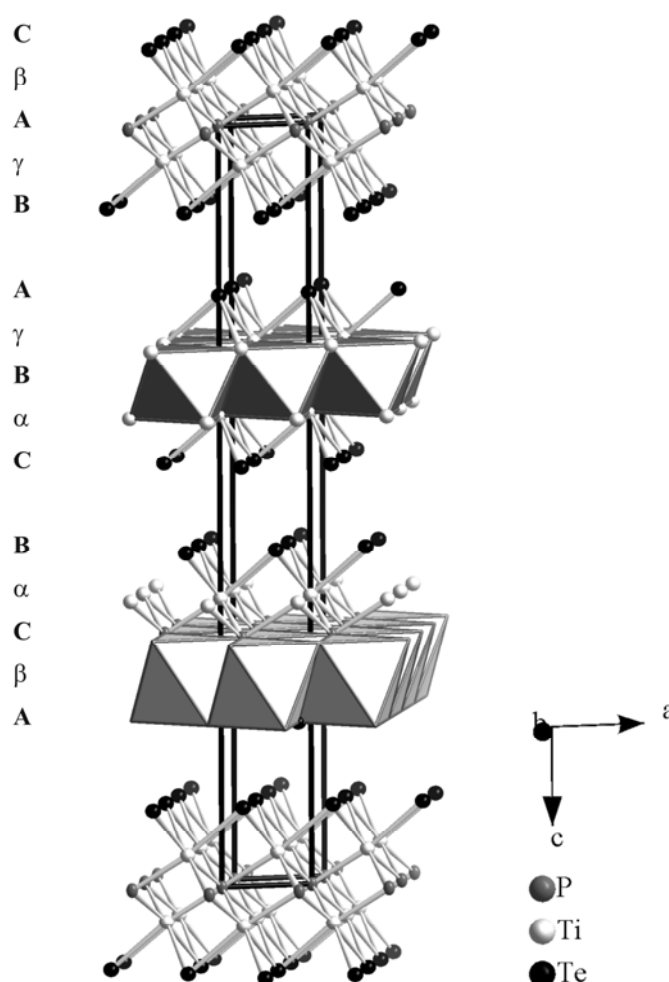


Abbildung 2.21: Kristallstruktur von Ti_2PTe_2 , dunkel dargestellt ist die oktaedrische Koordination von Phosphor- durch Titanatome, hell dargestellt die annähernd oktaedrische Koordination der Titanatome durch drei Phosphor- und drei Telluratome, die lateinischen Großbuchstaben geben die Stapelfolge der Anionen an, griechische Kleinbuchstaben die Besetzung der Oktaederlücken mit Titankationen.

2.4.2 Röntgenabsorptionsmessungen an der Ti-K-Kante

Zur Klärung der Oxidationsstufe des Titans im Ti_2PTe_2 wurden XANES-Messungen an der Ti-K-Kante durchgeführt. Da die Absorptionskante von Titan bei $E = 4966 \text{ eV}$ von der Te- L_1 -Kante bei $E = 4939 \text{ eV}$ überlagert wird, waren Messungen im Absorptionsmodus nicht möglich. Daher erfolgten die Messungen im Fluoreszenzmodus im rechten Winkel zum Primärstrahl im Energiebereich von 4900 bis 5500 eV.

Die Absorptionskanten des Titans in Ti_2PTe_2 und in TiO_2 (Rutil) liegen in ähnlichen Energiebereichen, während die des Titans in Ti_2O_3 deutlich zu niedrigeren Energien verschoben ist (Abb. 2.22). Die geringe Abweichung der Absorptionskante von Ti_2PTe_2 verglichen zu der von TiO_2 lässt sich dabei durch den geringeren Elektronegativitätsunterschied zwischen Titan und Phosphor ($\Delta\text{EN} = 0,6$ [156]) bzw. Tellur ($\Delta\text{EN} = 0,6$ [156]) als zwischen Titan und Sauerstoff ($\Delta\text{EN} = 2$ [156]) erklären. Durch geringere Elektronegativitätsdifferenzen ΔEN ist in Phosphiden MP_x und Telluriden MTe_y die Differenz der Lagen der Absorptionskante von der ausgebildeten Oxidationsstufe des betreffenden Metalls — hier Titan — geringer als in den entsprechenden Oxiden MO_x .

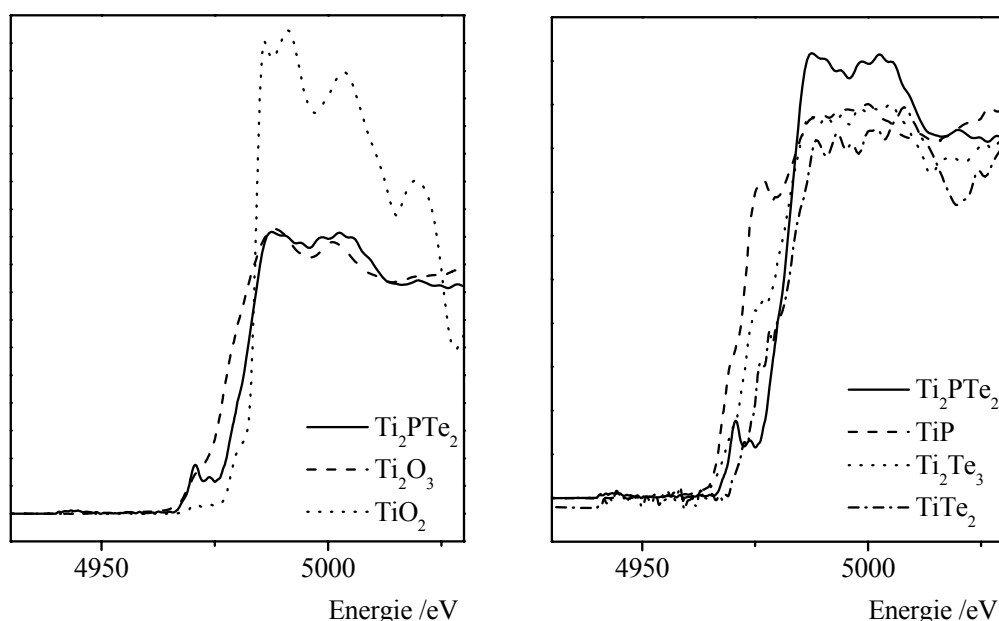


Abbildung 2.22: Röntgenabsorptionsspektrum von Ti_2PTe_2 im Vergleich zu Ti_2O_3 und TiO_2 (links) bzw. zu TiTe_2 , Ti_2Te_3 und TiP (rechts).

Dagegen ist die Lage der Absorptionskante vom Titan in Ti_2PTe_2 verglichen mit denen der binären Verbindungen TiTe_2 , Ti_2Te_3 und TiP ähnlich wie im TiTe_2 . Die Absorptionskanten des dreiwertigen Titans in Ti_2Te_3 und TiP sind deutlich zu niedrigeren Energien verschoben (Abb. 2.22). Dieser Vergleich zeigt, dass die Oxidationsstufe des Titans

im Ti_2PTe_2 ähnlich der im TiTe_2 ist. Diese Verbindung zeigt metallische Leitfähigkeit, die durch Überlappung von Ti-d-Bändern mit Te-p-Bändern entsteht. Daher sollte sie als $\text{Ti}^{(4-\epsilon)^+}(\text{Te}^{(2-\epsilon/2)^-})_2$ anstatt mit $\text{Ti}^{4+}(\text{Te}^{2-})_2$ beschrieben werden [157]. Dennoch entspricht der Oxidationszustand des Titans im Titanditellurid eher Ti^{4+} als Ti^{3+} , wie der deutliche Unterschied zur Absorptionskante von TiP zeigt.

Insgesamt zeigen die XANES Messungen eindeutig, dass die Oxidationsstufe des Titans im Ti_2PTe_2 gut als Ti^{4+} beschreibbar ist.

2.4.3 Magnetische Suszeptibilität von Ti_2PTe_2

Die magnetische Suszeptibilität von Ti_2PTe_2 wurde an einem röntgenographisch phasenreinen Pulver im Temperaturbereich von 1,8 bis 320 K und äußeren Magnetfeldern von 100 – 70000 Oe gemessen. Die Verbindung zeigt geringen Paramagnetismus mit sehr geringer Temperaturabhängigkeit (Abb. 2.23); die geringe Abnahme der Suszeptibilität im Temperaturbereich von 100 bis 400 K weist auf starke Änderungen der Zustandsdichte in Nähe der Fermi-Kante hin. Lediglich bei niedrigen Temperaturen nimmt die Suszeptibilität zu. Diese Zunahme lässt sich durch paramagnetische Verunreinigungen im ppm-Bereich erklären. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Spuren von TiP, die röntgenographisch nicht nachweisbar sind. Bei Extrapolation des paramagnetischen Kurvenastes von $\chi(T)$ auf $T = 0$ K ergibt sich ein Wert von $\chi_0 = +20 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$. Durch Subtraktion der Summe der diamagnetischen Beiträge ($-150 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ [158]) ergibt sich daraus ein Pauli-Paramagnetismus von $\chi_p \approx +170 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$. Dieser Wert entspricht einer elektronischen Zustandsdichte von $\text{DOS}(E_F) \approx 5,3 \text{ Zuständen eV}^{-1}$ an der Fermi-Kante. Im gesamten Messbereich wurden keine Phasenumwandlungen detektiert.

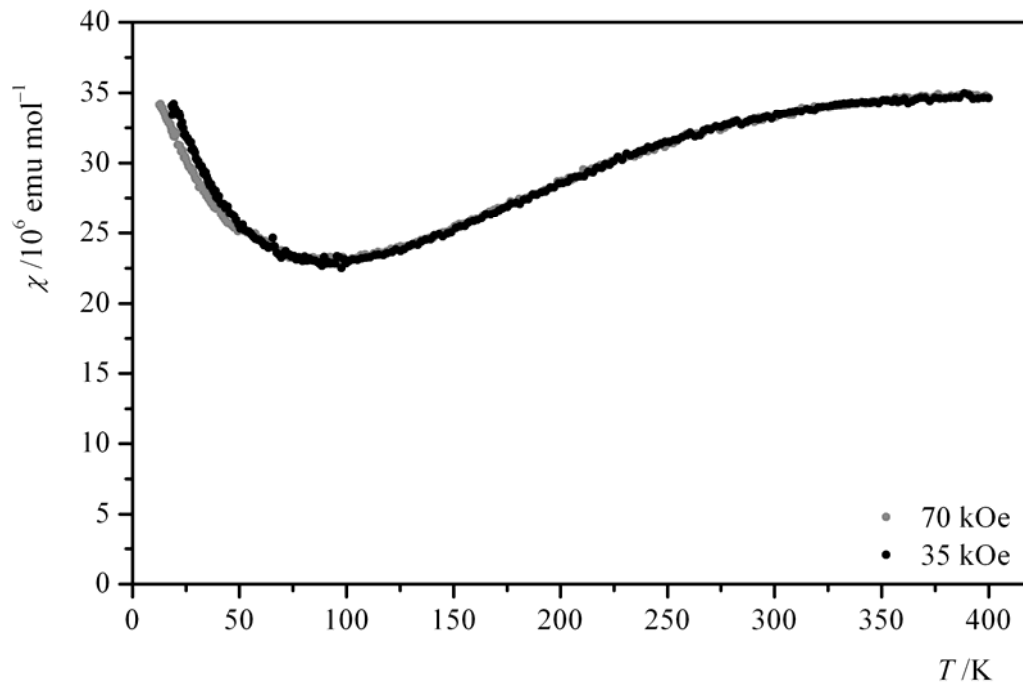


Abbildung 2.23: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Ti_2PTe_2 , gemessen an einer pulverförmigen Probe.

2.4.4 Richtungsabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Ti_2PTe_2

Der elektrische Widerstand von Ti_2PTe_2 wurde temperaturabhängig am Einkristall gemessen, der Kristall wurde dabei gemäß der van-der-Pauw-Methode [159] vierfach kontaktiert, um stromlos zu messen und so Polarisationswiderstände an den Elektroden zu vermeiden.

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands zeigt den für metallische Leiter typischen Verlauf, steigt also mit zunehmender Temperatur an (Abb 2.24). Der spezifische Widerstand entlang der Hauptwachstumsrichtung der Kristalle, also der hexagonalen ab -Ebene, beträgt ca. $40 \mu\Omega \text{ cm}$ bei 298 K. Damit liegt der Widerstand in derselben Größenordnung wie der metallischen Titans ($42 \mu\Omega \text{ cm}$), die Leitfähigkeit des Ti_2PTe_2 entlang der gebildeten Schichtpakete ist also sehr gut. Die gute Kristallqualität spiegelt sich im niedrigen Restwiderstand von $\rho_0 \approx 0,8 \mu\Omega \text{ cm}$ wider.

Messungen des Widerstands senkrecht zur Wachstumsrichtung zeigten keinen Erfolg. Auf Grund der sehr geringen Ausdehnung der Kristalle in dieser Richtung kam es zu so hohen mechanischen Belastungen, dass innere Kurzschlüsse entstanden. Diese äußerten sich im plötzlichen unregelmäßigen Abfall des Widerstands bei Temperaturen oberhalb 140 K. Da nicht bekannt ist, ob auch bei niedrigeren Temperaturen die Messung durch innere Kurz-

schlüsse oder andere Störungen fehlerbehaftet und damit unzuverlässig ist, wird sie hier nicht ausgewertet.

Die Messungen des elektrischen Widerstands wurden unter äußeren Magnetfeldern von 4 und 9 T wiederholt, dabei ergab sich jedoch keine Änderung des elektrischen Widerstands.

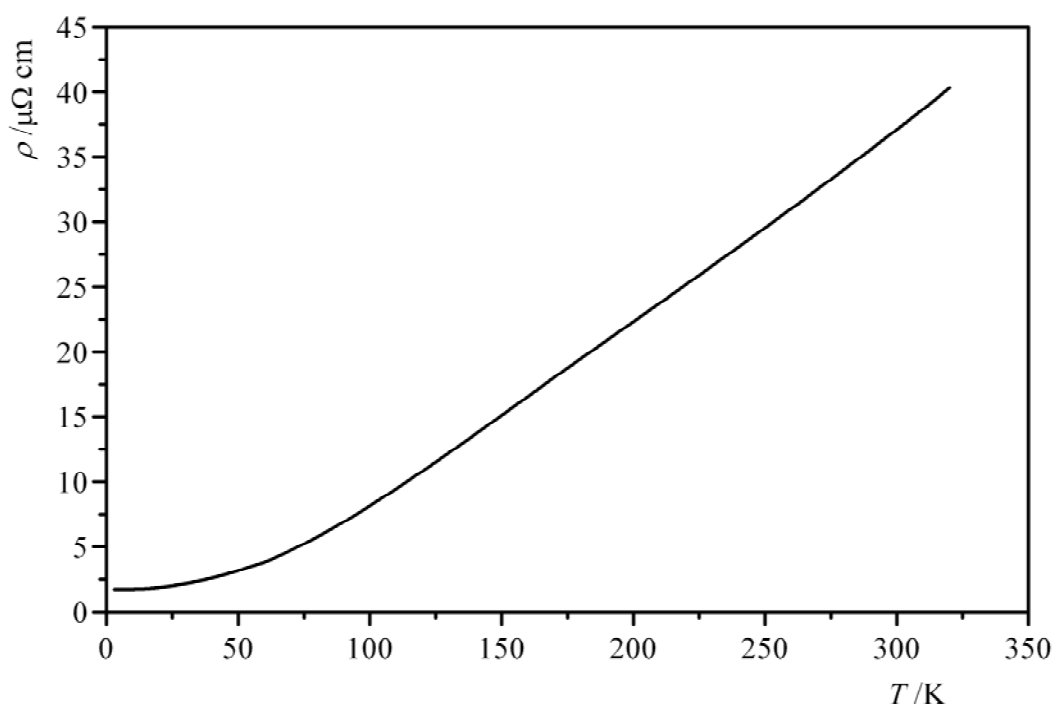


Abbildung 2.24: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Ti_2PTe_2 innerhalb der hexagonalen ab -Ebene.

2.4.5 Auswertung der physikalischen Eigenschaften von Ti_2PTe_2

Betrachtet man alle gemessenen physikalischen Eigenschaften von Ti_2PTe_2 , so zeigt sich, dass die Verbindung am besten durch die Formulierung $(\text{Ti}^{4+})_2(\text{P}^{3-})(\text{Te}^{2-})_2(\text{e}^-)$ beschrieben werden kann. Das metallische Leitfähigkeitsverhalten sowie der nahezu temperaturunabhängige Paramagnetismus bestätigt die Existenz von freien Elektronen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Beobachtungen der XANES-Messungen zur Existenz vierwertigen Titans.

2.5 Quantenchemische Berechnungen für Ti_2PTe_2

Zur Überprüfung der physikalischen Eigenschaften von Ti_2PTe_2 sowie zur Abschätzung der Leitfähigkeit orthogonal zu den Schichtpaketen des Ti_2PTe_2 wurde die Bandstruktur sowie die Zustandsdichte (DOS) dieser Verbindung mittels quantenchemischer Rechnungen bestimmt. Dazu wurden Hybrid-Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen mit dem Programm CRYSTAL98 [160] unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP durchgeführt. Für Phosphor und Tellur wurden die effektiven large-core Pseudopotentiale und Valenzbasissätze nach *Hay* und *Wadt* [161] verwendet. Dasselbe effektive small-core Potential und der Valenzbasissatz aus [162] wurden für Titan übernommen. Die effektiven Kernpotentiale von Titan und Phosphor wurden zunächst in Rechnungen von metallischem Titan und verschiedenen Titanphosphiden getestet. Es zeigte sich, dass damit die Haupteigenschaften der elektronischen Strukturen dieser Verbindungen korrekt wiedergegeben wurden. Die Verlässlichkeit der Basissätze und des Kernpotentials des Tellurs wurde bereits in mehreren Arbeiten gezeigt [163, 164]. Das Konvergenzkriterium für das selbstkonsistente Feld wurde auf 10^{-7} Hartree gesetzt.

Abbildung 2.25 zeigt die Gesamtzustandsdichte des Ti_2PTe_2 sowie die projizierte Zustandsdichte für die drei Elemente. Man erkennt, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau von 0 abweicht. Hier tragen vor allem die Titan d-Orbitale und die Tellur p-Orbitale zur Zustandsdichte bei, über sie wird somit die metallische Leitfähigkeit der Verbindung realisiert.

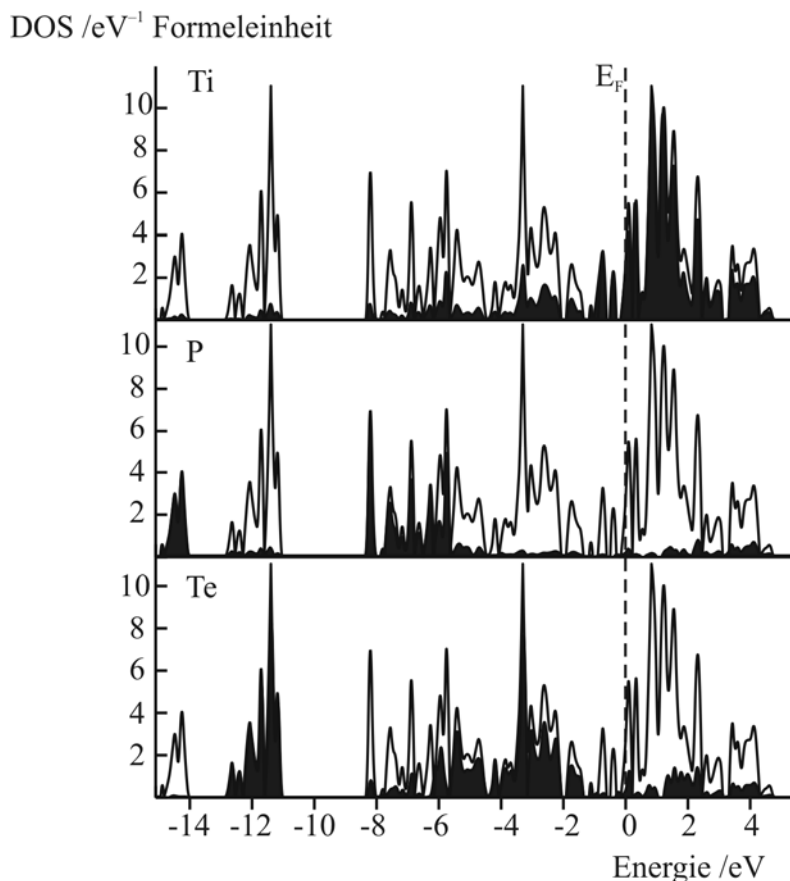


Abbildung 2.25: Die Gesamtzustandsdichte sowie die projizierten Zustandsdichten der drei Elemente für Ti_2PTe_2 . Die Visualisierung erfolgte mit dem Programm XCrysDen [165].

Die Bandstruktur des Ti_2PTe_2 wurde für die primitive rhomboedrische Elementarzelle berechnet, die ein Drittel des Volumens der hexagonalen rhomboederzentrierten Zelle aufweist. Damit ist für diese Zelle $Z = 1$, sie enthält also jeweils eine Formeleinheit Ti_2PTe_2 . Die erhaltene Bandstruktur ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Die dort angegebenen Punkte $(10\bar{1})$ und (111) in der primitiven rhomboedrischen Zelle entsprechen den Punkten (100) und (001) in der hexagonalen Aufstellung, der Weg von Γ (000) nach $(10\bar{1})$ entspricht also dem Blick innerhalb einer Schicht des Ti_2PTe_2 , der Weg von Γ nach (111) dem Blick senkrecht zu den Schichten. Die Bandstruktur zeigt eine deutliche Anisotropie entsprechend dem schichtartigen Aufbau der Verbindung. Entlang der hexagonalen a -Achse wird das Fermi-Niveau von mehreren Bändern geschnitten. Damit kann man metallische Leitfähigkeit innerhalb der Schicht erwarten, obwohl die DOS relativ gering bleibt. Am Fermi-Niveau erhält man eine Zustandsdichte von $\text{DOS}(E_F) \approx 3$ Zuständen eV^{-1} pro Formeleinheit, die Abweichung vom experimentell aus den Suszeptibilitätsdaten ermittelten Wert von $5,3$ Zuständen eV^{-1} ist für eine metallische Verbindung, für die die diamagnetischen Inkremente nicht absolut gültig sind, relativ gering. Diese Ergebnisse bestätigen damit die experimentell gefundene metallische Leitfähigkeit und den Pauli-Paramagnetismus. Der scharfe Peak der DOS am

Fermi-Niveau erklärt die leichte Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Senkrecht zu den hexagonalen ab -Schichten (von Γ nach (111)) zeigt die Bandstruktur eine schmale Bandlücke am Fermi-Niveau. Damit sollte die Verbindung Ti_2PTe_2 in dieser Richtung halbleitende Eigenschaften zeigen, es handelt sich somit um ein zweidimensionales Metall. Dieser Befund konnte experimentell nicht bestätigt werden, da die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten nicht gemessen werden konnte. Die Aussage steht jedoch im Einklang mit den aus der schichtartigen Kristallstruktur erwarteten Eigenschaften. Zudem zeigt die Bandstruktur am Fermi-Niveau das gleichzeitige Vorliegen von Bändern mit großer und geringer Dispersion. Nach *Simon* ist das ein Hinweis auf Supraleitfähigkeit [166], diese wurde in der Widerstandsmessung bei Temperaturen von $T \geq 4$ K jedoch nicht beobachtet.

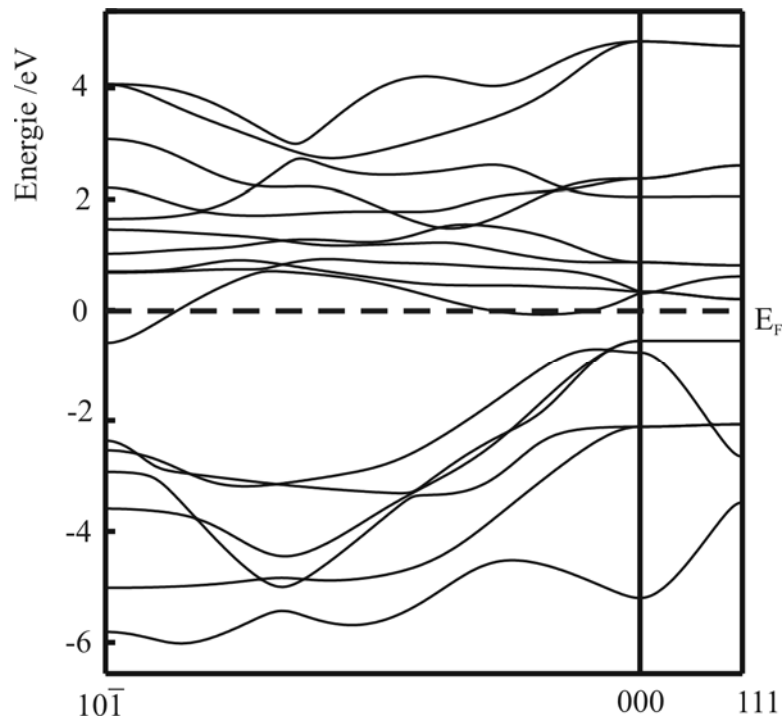


Abbildung 2.26: Bandstruktur von Ti_2PTe_2 entlang zwei Richtungen in der rhomboedrischen Zelle entsprechend der a - und c -Achse der hexagonalen Aufstellung, die Visualisierung erfolgte mit dem Programm XCrysDen [165].

3 Untersuchungen zu ternären Verbindungen im System Ce/P/Te

Neben dem System Ti/P/Te wurde in der vorliegenden Arbeit das System Ce/P/Te auf die Existenz neuer Phasen überprüft. Dies schien insofern lohnend, da im verwandten System Ce/Sb/Te die Verbindungen $\text{CeSb}_{1-x}\text{Te}_x$ [12] und CeSbTe [13] bekannt sind. Zudem sind viele weitere Lanthanoidpniktidchalkogenide bekannt, die größtenteils im PbFCl-Typ bzw. in Varianten dessen kristallisieren [19, 40, 94 – 96]. Pulverproben, die aus Ansätzen verschiedener Zusammensetzungen im System Ce/P/Te gewonnen wurden, zeigten in Röntgenpulverdiffraktogrammen das Auftreten zweier unbekannter Verbindungen. Die Beugungsbilder dieser Verbindungen können kubisch bzw. tetragonal indiziert werden; sie waren in verschiedenen Proben im Beugungswinkel leicht verschoben, so dass für beide Verbindungen das Auftreten einer Phasenbreite erkannt und untersucht wurde. Im Folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse zu Kristallstruktur und Eigenschaften beider Phasen getrennt dargestellt werden.

3.1 Synthese und Eigenschaften von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$

3.1.1 Synthese von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$

Die Synthese der Verbindung $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ gelingt für $x \leq 1$ aus den Elementen in einem Glaskohlenstofftiegel, der in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen wird. Das Gemenge gewünschter Zusammensetzung wird in 24 h auf 850 °C erwärmt, bei dieser Temperatur für 120 h gehalten und anschließend mit einer Rate von $10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält ein dunkelgraues, unter dem Lichtmikroskop homogen erscheinendes Pulver, das für mindestens ein Jahr stabil gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist.

Da manche der Proben nach dem Öffnen der Ampullen an Luft durch Selbstentzündung auf das Vorliegen elementaren Phosphors hinweisen und teilweise Abscheidungen der Gasphase außerhalb der Glaskohlenstofftiegel beobachtet werden, erfolgte eine Überprüfung der Zusammensetzung der Proben, die für weitere Untersuchungen (z.B. Leitfähigkeitsmessungen, vgl. Abschnitt 3.1.6) verwendet wurden, mittels Elementaranalyse. Diese erfolgte per Atomemissionsspektroskopie bei Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma.

Gibt man geringe Mengen Iod als Mineralisator zum Reaktionsgemisch, erhält man im Bodenkörper kleine (Kantenlänge $< 0,1 \text{ mm}$), dunkelgrau metallisch glänzende Kristalle in

Form von Rhombendodekaedern. Diese zeigen gemörsert dasselbe Beugungsbild wie die pulverförmigen Proben, es handelt sich demnach um die gleiche Verbindung.

3.1.2 Zur Kristallstruktur von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$

An einem der durch Iod-Zusatz gewonnenen Einkristalle konnte die Kristallstruktur der neuen Verbindung bestimmt werden. Einzelheiten zur Strukturlösung und –verfeinerung sowie zu den erhaltenen Atomkoordinaten finden sich im Anhang 7.6.

$\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ kristallisiert isotyp zu Ce_3Te_4 [167, 168] in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) im Th_3P_4 -Typ [169]. Dabei kommt es zu einer statistischen Mischbesetzung von Tellurid- und Phosphidionen auf der Wyckofflage 16c. Für den hier untersuchten Kristall wurde über die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Zusammensetzungsparameter zu $x = 0,54(4)$ bestimmt, so dass die Summenformel $\text{Ce}_3\text{Te}_{3,46(4)}\text{P}_{0,54(4)}$ lautet.

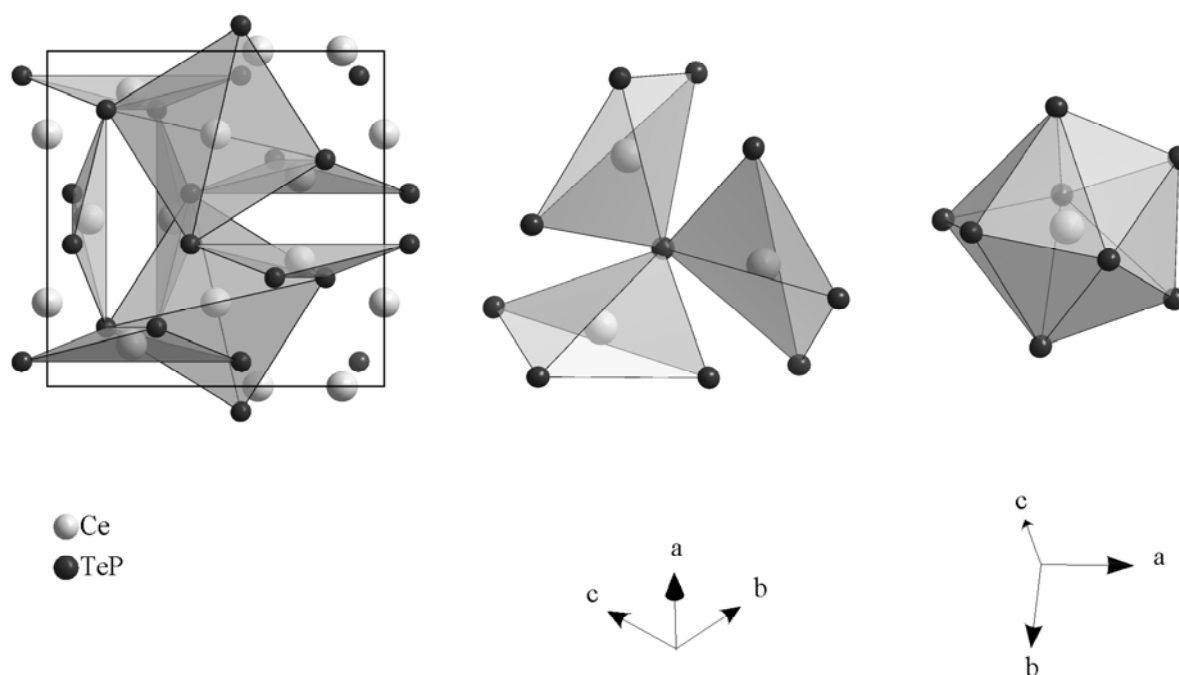


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$, links: Elementarzelle mit allen Atomen, Mitte: Koordination von Cer durch die nächsten 4 Anionen in Form von Disphenoiden, dargestellt sind drei solcher Disphenoide, die über ein gemeinsames Anion eckenverknüpft sind, rechts: Koordination von Cer durch die nächsten 4+4 Tellur- bzw. Phosphoratome in Form eines Trigondodekaeders (Bisdisphenoid), alle Schwingungsellipsoide umschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 95 %.

Im $\text{Ce}_3\text{Te}_{3,46(4)}\text{P}_{0,54(4)}$ ist jedes Ceratom von (4 + 4) Phosphor- bzw. Telluratomen koordiniert. Betrachtet man nur die erste Koordinationssphäre für einen Ce-P/Te-Abstand von $3,1664(4) \text{ \AA}$, so ergeben sich Disphenoide — stark gestauchte Tetraeder — als Koordinationspolyeder. Jedes Tellur- bzw. Phosphoratom gehört je drei solcher Polyeder an,

so dass sich ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter Disphenoide ergibt (Abb. 3.1). Da jedoch der Abstand zum nächsten Anion mit $3,3406(4)$ Å nicht wesentlich länger ist, bietet es sich an, diese Atome in der Beschreibung der Koordination der Cerkationen zu berücksichtigen. Damit erhält man als Koordinationspolyeder des Ceratoms Trigondodekaeder. Diese sind wiederum über gemeinsame Kanten und Flächen miteinander verknüpft, so dass sie ein fast raumerfüllendes Netzwerk aufspannen.

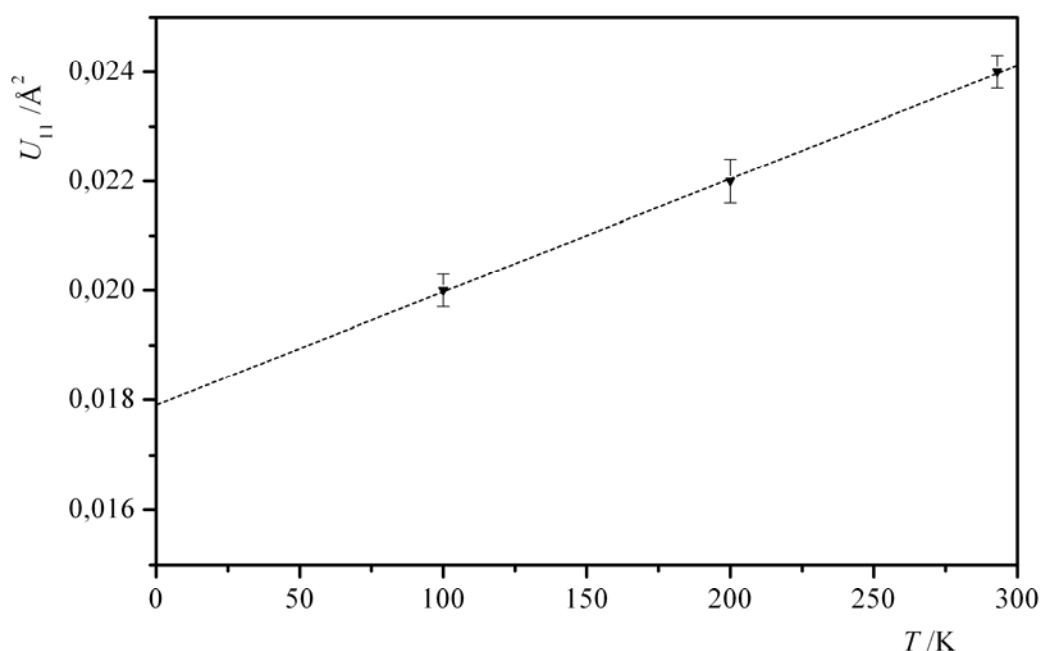


Abbildung 3.2: Experimentell erhaltene Werte von U_{11} des Ceratoms in $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ bei drei verschiedenen Messtemperaturen. Die gestrichelte Linie zeigt die Extrapolation der Daten auf $T = 0$ K.

Auffällig an der gezeigten Kristallstruktur sind die großen thermischen Auslenkungsparameter der Ceratome (vgl. Anhang 7.6, Tab. 7.7). Auch bei Wiederholung der Messung bei tieferen Temperaturen (200 K und 110 K) und anschließender Strukturverfeinerung wurden nur geringfügig kleinere Auslenkungsparameter erhalten. Die Extrapolation der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte von U_{11} auf 0 K zeigt einen mit $U_{11,0\text{ K}} \approx 0,018$ Å² deutlich von Null verschiedenen Wert (Abb. 3.2). Dasselbe gilt für die Werte von U_{33} . Die Ceratome zeigen demnach nicht starke thermische Schwingungen, sondern sind statisch fehlgeordnet. Diese Fehlordnung lässt sich durch die statistische Besetzung der Anionenplätze mit Phosphor- und Telluratomen verstehen: Da der Abstand Ce–P auf Grund des geringeren Ionenradius ($r(\text{P}^{3-}) = 2,12$ Å, $r(\text{Te}^{2-}) = 2,21$ Å [170]) immer kleiner sein sollte als der Abstand Ce–Te, wird das Ceratom aus seiner Schwerpunktslage in Richtung der umgebenden, höher geladenen Phosphoratome verschoben, so dass der Abstand Ce–P geringer und der

Abstand Ce–Te größer wird als der bestimmte mittlere Abstand von 3,1664(4) Å. Diese Überlegung wird durch den Vergleich mit Ce–P- bzw. Ce–Te-Abständen in bekannten Verbindungen gestützt: Der Abstand zwischen Cer- und Phosphoratomen im Cer-monophosphid ist mit 2,973 Å deutlich geringer als der hier gefundene [171], der Abstand zwischen Cer- und Telluratomen im isotypen Ce_3Te_4 ist mit 3,302 Å signifikant größer [168].

Der Betrag der statischen Auslenkung der Ceratome lässt sich aus $U_{11,0\text{K}} \approx 0,018 \text{ Å}^2$ zu $\sqrt{U_{11,0\text{K}}} \approx 0,134 \text{ Å}$ abschätzen. Zieht man diesen Wert vom mittleren Abstand zwischen Cer und den koordinierenden Anionen ab, so erhält man mit $d \approx 3,0 \text{ Å}$ einen üblichen Ce–P-Abstand. Addiert man ihn zum mittleren Abstand, so ergibt sich mit $d \approx 3,3 \text{ Å}$ ein typischer Abstand zwischen Cer- und Telluratomen.

3.1.3 Vergleichende Untersuchungen zur Synthese und Kristallstruktur von $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$

Sind die großen thermischen Auslenkungsparameter der Ceratome in $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ auf unterschiedliche Bindungslängen zwischen Cer- und Phosphor- bzw. Cer- und Telluratomen, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, zurückzuführen, sollten die Auslenkungsparameter der Ceratome im isotypen phosphorfreien $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$, $y \leq 1/3$, deutlich kleiner sein. Zudem müsste ein größerer Abstand zwischen Cer- und Telluratomen vorliegen. Da nur wenige, verhältnismäßig alte Daten zur Struktur von Ce_3Te_4 in der Literatur vorliegen [167, 168], wurde sie im Rahmen dieser Arbeit erneut bestimmt.

Die Synthese von Ce_3Te_4 erfolgte aus den Elementen bei Temperaturen um 900 °C; die Kristallzucht erfolgte im Anschluss durch chemischen Transport mit Iod von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, $\Delta T = 100 \text{ K}$. Überraschenderweise zeigten die erhaltenen gemörserten Kristalle bei Varianz der Senkentemperaturen unterschiedliche Beugungsbilder. Bei Temperaturen von $T > 1023 \text{ K}$ erhält man Kristalle, die das erwartete kubisch indizierbare Beugungsbild von Ce_3Te_4 im Th_3P_4 -Typ zeigen, bei Temperaturen von $T < 1023 \text{ K}$ erhält man Kristalle, die ein deutlich komplexeres Beugungsbild aufweisen (Abb. 3.3). Dieses lässt sich orthorhombisch mit den Gitterparametern $a = 12,3360(5) \text{ Å}$, $b = 4,4550(2) \text{ Å}$ und $c = 12,0030(5) \text{ Å}$ indizieren [172]. Sehr ähnliche Gitterparameter ($a = 12,1856(5) \text{ Å}$, $b = 4,3869(2) \text{ Å}$ und $c = 11,8687(5) \text{ Å}$) weist das Neodymsesquitellurid Nd_2Te_3 auf [173]. Es findet sich im Phasendiagramm des Systems Nd/Te [174] als Tieftemperaturmodifikation von $\text{Nd}_{3-y}\text{Te}_4$, $y \leq 1/3$, da sich für $y = 1/3$ die Zusammensetzung 2 : 3 ergibt. Analog dazu scheint es sich bei der hier gefundenen Phase um eine Tieftemperaturmodifikation von $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$, $y \leq 1/3$, zu handeln, auch wenn DSC-Messungen keine deutliche Phasenumwandlung zeigten. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Strukturbestimmungen an beiden Verbindungen

aufgeführt. Details zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und –verfeinerung finden sich im Anhang 7.6.

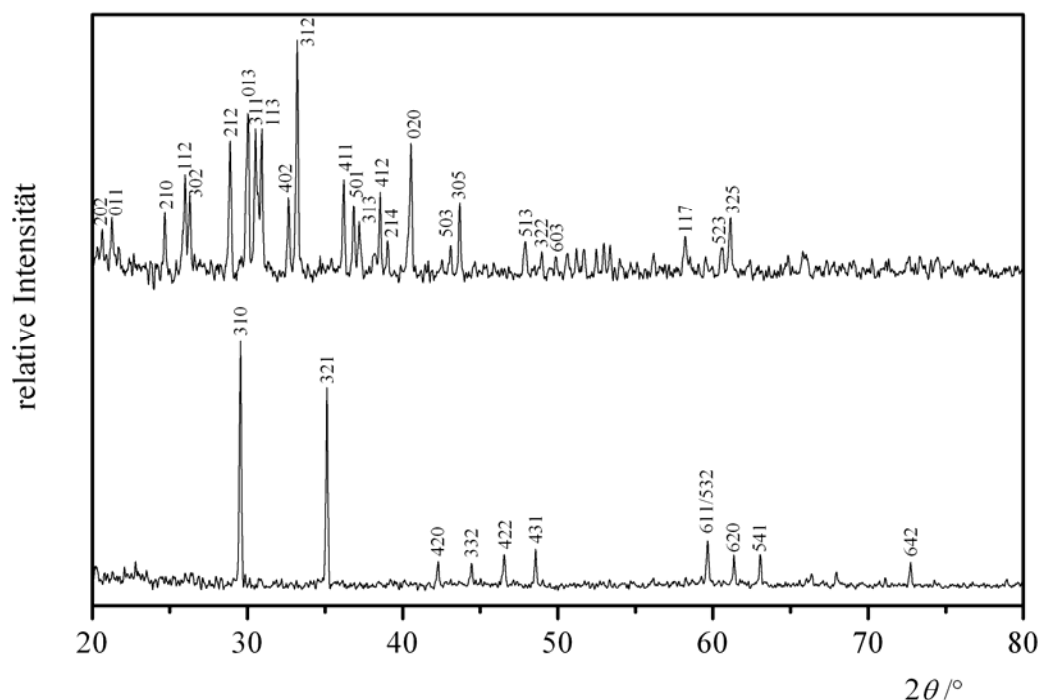


Abbildung 3.3: Pulverdiffraktogramm der zwei verschiedenen Modifikationen von Ce_2Te_3 , oben: orthorhombische Tieftemperaturphase, unten: kubische Hochtemperaturphase, $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$ ($y = 1/3$).

Hochtemperaturphase $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$

Wie erwartet, kristallisiert $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$ isotyp zu $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ im Th_3P_4 -Typ in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (Nr. 220). Der strukturelle Aufbau entspricht damit dem für $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ beschriebenen, wobei jedoch die Anionenpositionen nur mit Telluraten besetzt sind. Zudem ergibt sich eine Unterbesetzung der Cer-Position, die im $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ nicht gefunden wurde. In dem untersuchten Kristall liegt die Zusammensetzung bei $y = 1/3$ an der tellurreichen Phasengrenze. Tellurärmere Kristalle lassen sich vermutlich durch kleinere Temperaturgradienten beim chemischen Transport erhalten. Dabei würden gegebenenfalls nicht alle Existenzgebiete bis zur tellurreichsten Phase überstrichen; dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine Versuche durchgeführt.

Die erhaltenen Auslenkungsparameter für Cer- und Telluratome sind beinahe gleich groß, so dass im Gegensatz zum $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ keine Fehlordnung des Cers angenommen wird. Da nur ein koordinierendes Anion vorhanden ist, wird das Ceratom nur durch thermische Schwingung aus seiner Schwerpunktslage herausbewegt. Die Abstände des Cerkations zu den

Telluridionen in der ersten und zweiten Koordinationssphäre sind jeweils ungefähr 0,04 Å größer als im $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ (Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: Bindungslängen zwischen Cer und Tellur bzw. Tellur und Phosphor in $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$ und $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$

	1. Koordinationssphäre	2. Koordinationssphäre
$\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4, y = 0,35(3)$	3,2067(4) Å	3,3884(5) Å
$\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x, x = 0,54(4)$	3,1664(4) Å	3,3406(4) Å

Tieftemperaturphase Ce_2Te_3

Die Verbindung Ce_2Te_3 kristallisiert isotyp zu Nd_2Te_3 [173] und Gd_2Te_3 [175] im U_2S_3 -Typ [176] in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62). Es existieren zwei kristallographisch unabhängige Ceratome, die beide in Form von einfach überkappten trigonalen Prismen von sieben Telluratomen koordiniert sind. Diese überkappten Prismen sind dabei so zueinander gekippt, dass die trigonale Grundfläche des einen in der ac -Ebene liegt und entlang b zum nächsten äquivalenten Prisma flächenverknüpft ist; die trigonale Grundfläche des zweiten steht senkrecht zur ac -Ebene (Abb. 3.4). In Richtung a und c kommt es nur zur Kantenverknüpfung zwischen den einzelnen Prismen. Zwei der drei kristallographisch unabhängigen Telluratome sind quadratisch-pyramidal von Cer umgeben, das dritte in Form eines verzerrten Tetraeders (Abb. 3.5). Damit beträgt die mittlere Koordinationszahl für Tellur $\text{KZ}(\text{Te}) = (5 + 5 + 4) / 3 = 4 \frac{2}{3}$, die Koordinationszahl des Cers ist $\text{KZ}(\text{Ce}) = 7$ und es ergibt sich das in der Summenformel formulierte Verhältnis $\text{Ce} : \text{Te} = 2 : 3$. Es fanden sich keinerlei Hinweise auf unterbesetzte Positionen, so dass dieses Verhältnis verwirklicht ist und Hoch- wie Tieftemperaturphase zumindest im Fall der hier untersuchten Kristalle die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Die Ce-Te-Abstände in der Tieftemperaturphase liegen zwischen 3,1905(8) Å und 3,309(2) Å (Anhang 7.6, Tab. 7.10).

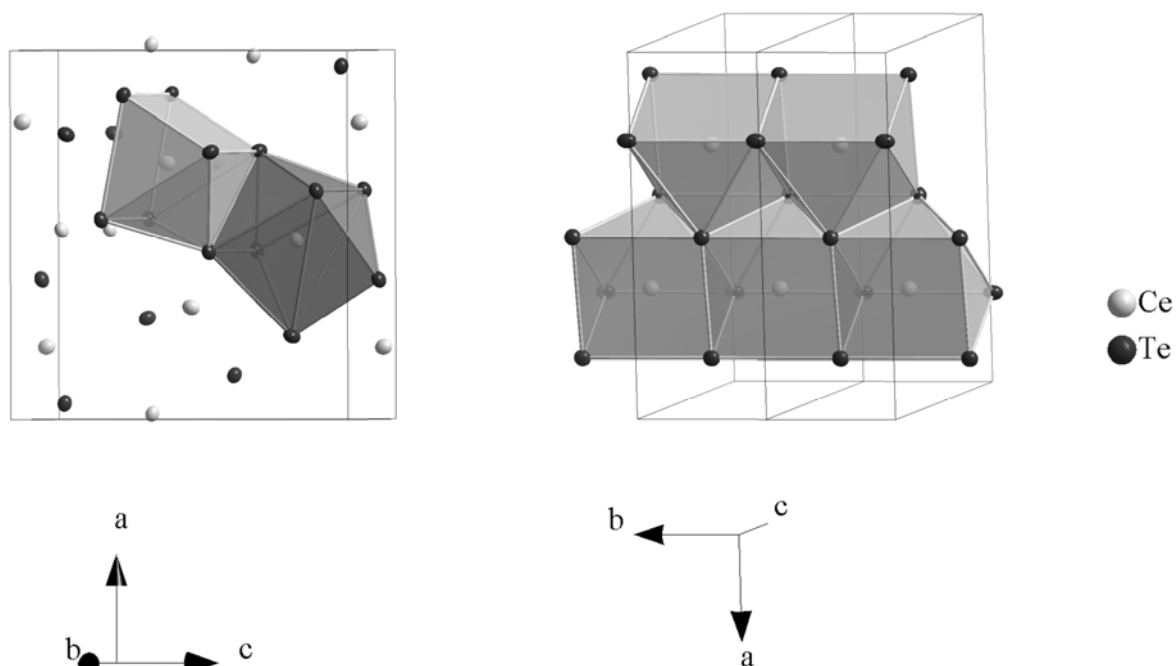


Abbildung 3.4: Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ce_2Te_3 , links: Koordination von den zwei kristallographisch unabhängigen Ceratomen durch zwei zueinander gedrehte, einfach überkappte trigonale Prismen, rechts: Flächenverknüpfung dieser einfach überkappten trigonalen Prismen entlang b , der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Atome dargestellt, alle Schwingungsellipsoide umschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 95 %.

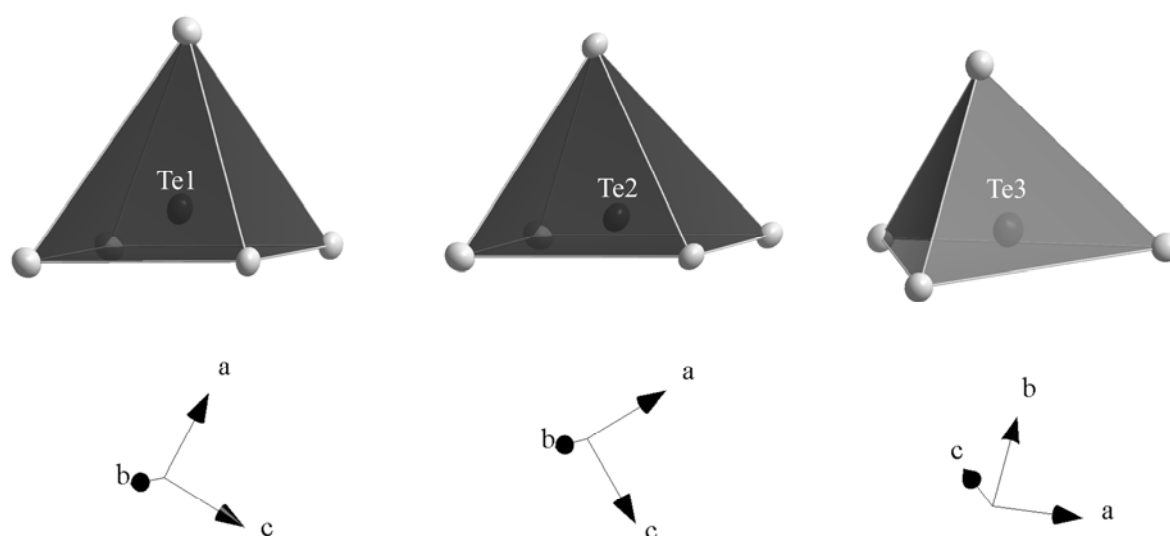


Abbildung 3.5: Koordination der drei kristallographisch unabhängigen Telluratome durch Cer, alle Schwingungsellipsoide beinhalten eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 95 %.

3.1.4 EDX-Messungen an $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$

Semi-quantitative Elementaranalysen per EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie) an frischen Bruchflächen der Kristalle von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ ergaben ein Verhältnis von $\text{Ce} : \text{Te} : \text{P} \approx 3 : 3,2 : 0,5$. Damit konnte die Existenz von Phosphor in der Verbindung bestätigt werden. Der Gehalt an Phosphor entspricht dem durch Einkristalldiffraktometrie bestimmten, der Tellurgehalt weicht um 0,3 nach unten ab, diese Abweichung ist aber im Rahmen der Genauigkeit der Messmethode nicht signifikant. Die Durchführung genauerer Analysen wie EDX- oder WDX-Messungen an metallographischen Anschliffen waren auf Grund der geringen Kristallgröße nicht möglich.

3.1.5 Röntgenabsorptionsmessungen an $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$

Zur Klärung der Oxidationsstufe des Cers in $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ wurden XANES-Messungen an der Cer- L_3 -Kante ($E = 5723 \text{ eV}$) vorgenommen. Die Zusammensetzung der untersuchten Probe wurde durch Elementaranalyse zu ungefähr $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}$ bestimmt. Als Referenzmaterial für dreiwertiges Cer wurde $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ verwendet, als Referenzmaterial für vierwertiges Cer CeO_2 . Dieses diente zugleich als Standard zur Energiekalibrierung. Zusätzlich wurde die Absorption an pulverförmigen $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$, $y = 0$, gemessen. Die Messungen erfolgten im Energiebereich von 5650 – 5880 eV mit einer Schrittweite von 0,5 eV.

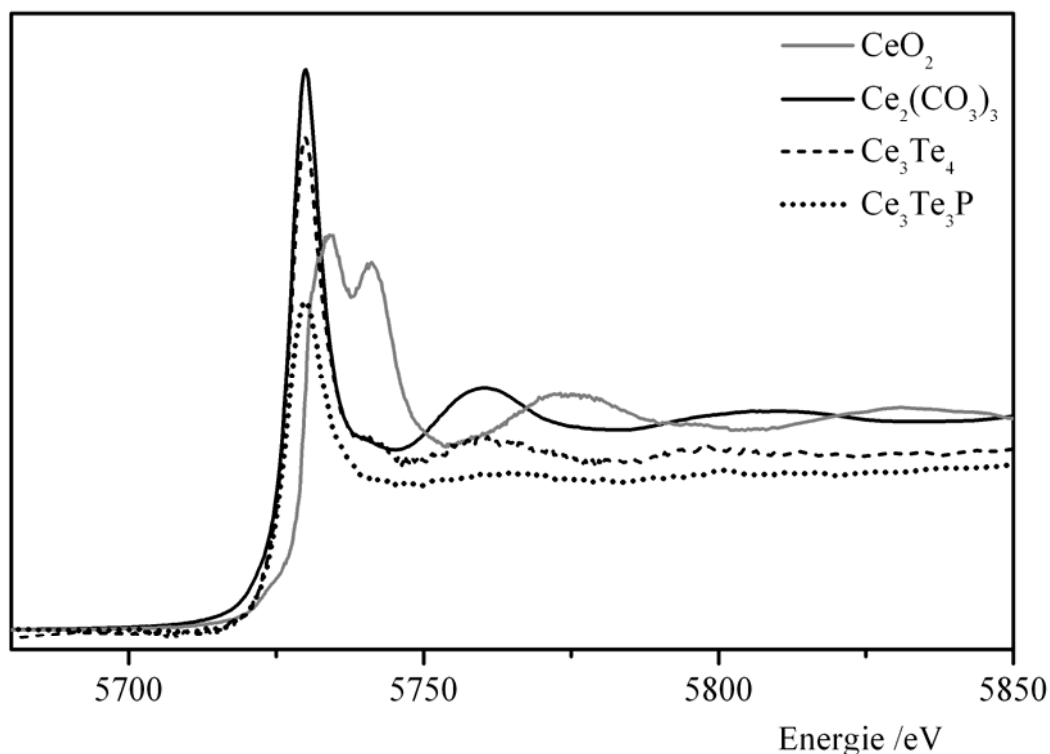


Abbildung 3.6: Röntgenabsorptionsspektren von $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}$ und Ce_3Te_4 im Vergleich zu denen von CeO_2 und $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ gemessen an der Ce- L_3 -Kante.

Im Vergleich der erhaltenen Absorptionsspektren erkennt man eine deutliche Übereinstimmung von Kantenlage und Signalform in den Spektren von $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}$ und Ce_3Te_4 (Abb. 3.6). Das Spektrum des Cerdioxids ist dahingegen deutlich zu höheren Energien verschoben und zeigt zudem die für Verbindungen des vierwertigen Cers typische Doppelbande [vgl. 177, 178]. Damit handelt es sich bei den Cerkationen in $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$, $x = 1$, und $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$, $y = 0$, um Ce^{3+} -Ionen. Da es sich dabei um die Grenzzusammensetzungen der Verbindung $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ mit $0 \leq x \leq 1$ handelt, wird angenommen, dass im gesamten Homogenitätsgebiet Ce^{3+} -Kationen vorliegen.

3.1.6 Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

Unter Berücksichtigung der dreifach positiven Ladung des Cers ergibt sich für $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ mit $x = 1$ Elektronenlokalisierung, wenn Tellur und Phosphor in ihrer jeweils niedrigsten stabilen Oxidationsstufe, das heißt, als Te^{2-} - und P^{3-} -Anionen vorliegen. Die Summenformel lässt sich dann als $(\text{Ce}^{3+})_3(\text{Te}^{2-})_3\text{P}^{3-}$ formulieren. Bestätigt wurde diese Formulierung durch eine temperaturabhängige Messung des elektrischen Widerstands; diese zeigt einen exponentiellen Abfall des Widerstands mit steigender Temperatur (Abb. 3.7). Damit handelt es sich bei $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ mit $x \approx 1$ um einen Halbleiter. Im Gegensatz dazu weist Ce_3Te_4 mit $x = 0$ (im Falle einer vollbesetzten Cerposition) metallische Leitfähigkeit auf [179], die durch das Vorhandensein freier Elektronen gemäß der Formel $(\text{Ce}^{3+})_3(\text{Te}^{2-})_4\text{e}^-$ erklärt werden kann. Bei mittleren Werten von x , also mittleren Zusammensetzungen, kommt es durch abnehmende Konzentration freier Ladungsträger zum Übergang von metallischen zu halbleitenden Eigenschaften der Verbindung. Abbildung 3.8 zeigt den gemessenen Widerstand für eine Probe von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ mit $x \approx 0,5$. Hier liegt der Widerstand im gesamten Temperaturbereich um mehrere Größenordnungen niedriger als für die Probe mit $x \approx 1$. Die Leitfähigkeit liegt im gesamten Messbereich in der Größenordnung von $\sigma \approx 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, also an der Grenze zum Metall, für das üblicherweise Leitfähigkeiten ab $\sigma = 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ angegeben werden [180]. Ausgehend von 4 K fällt der Widerstand mit zunehmender Temperatur ab wie für einen Halbleiter üblich, das Verhalten wechselt jedoch bei ca. 160 K und es folgt ein Wiederanstieg des Widerstands. Der stoffliche Übergang zwischen Metall und Halbleiter muss demnach im Bereich der Zusammensetzung mit $x = 0,5$ liegen. Zur genaueren Untersuchung sollte die Messung an weiteren Proben unterschiedlicher Zusammensetzung wiederholt werden. Eine ähnliche Eigenschaftsänderung verläuft auch

innerhalb der Phasenbreite des $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$, da für $y = \frac{1}{3}$ wiederum vollständige Lokalisierung der Elektronen erreicht wird [179].

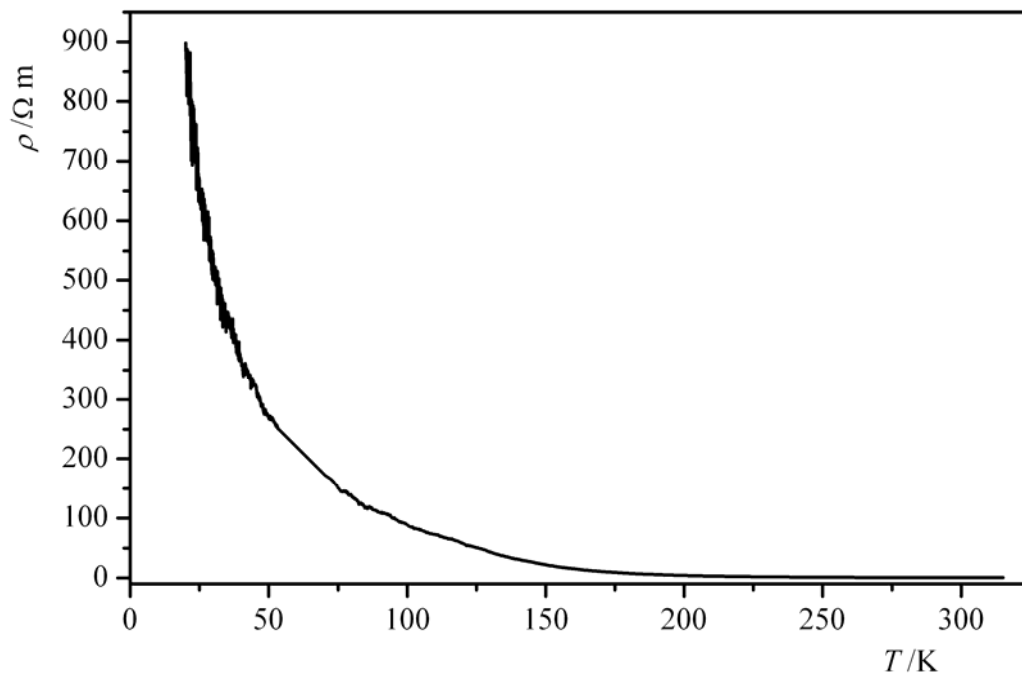


Abbildung 3.7: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ für $x \approx 1$.

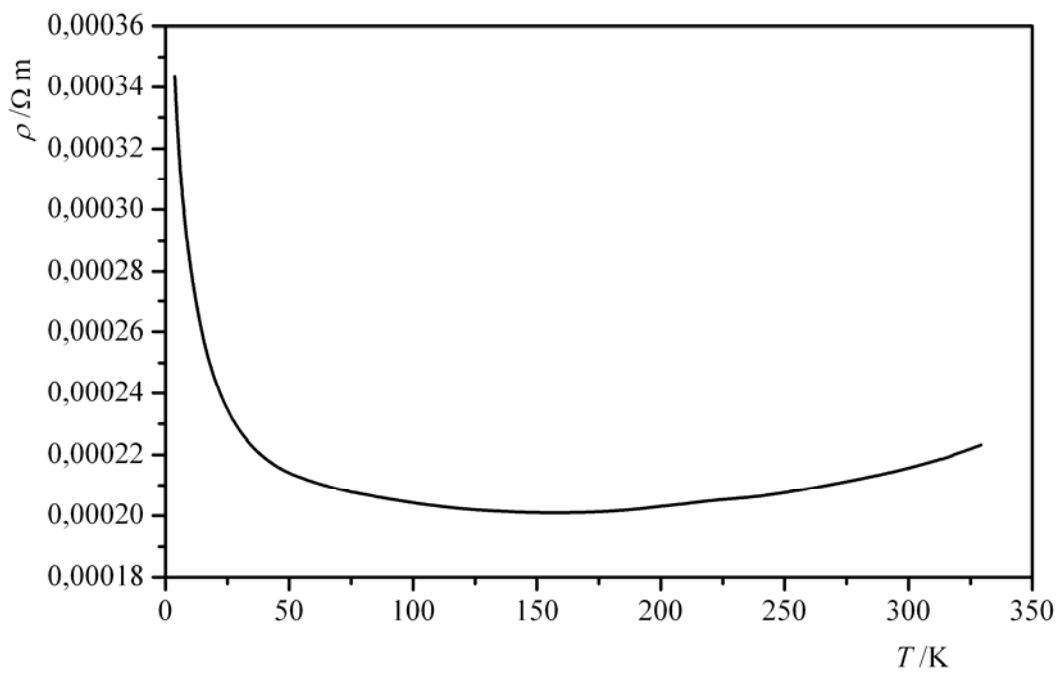


Abbildung 3.8: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ für $x \approx 0,5$.

3.1.7 Verlauf des Gitterparameters a innerhalb der Phasenbreite

Der Verlauf des Gitterparameters a von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ zeigt in Abhängigkeit des über Elementaranalysen bestimmten Phosphorgehalts x für niedrige Werte von x einen annähernd linearen Verlauf entsprechend der Vegardschen Regel [181]. Der Gitterparameter der phosphorreichsten Probe ($x = 0,970(6)$) weicht mit $a = 9,3999(6)$ Å jedoch deutlich nach unten davon ab, und auch für die Probe mit $x = 0,69(3)$ zeichnet sich eine Abweichung nach unten ab (Abb. 3.9). Es ist anzunehmen, dass diese deutliche Abnahme der Gitterkonstante im Zusammenhang mit dem Übergang von metallischem zu halbleitendem Verhalten und damit mit der Abnahme der Konzentration freier Ladungsträger steht. Genauerem Aufschluss darüber könnten eventuell quantenmechanische Rechnungen zur Bandstruktur, Zustandsdichte und Populationsanalysen liefern, aus denen ersichtlich würde, ob antibindende Zustände im Leitungsband bei Abnahme der Elektronenzahl entleert werden.

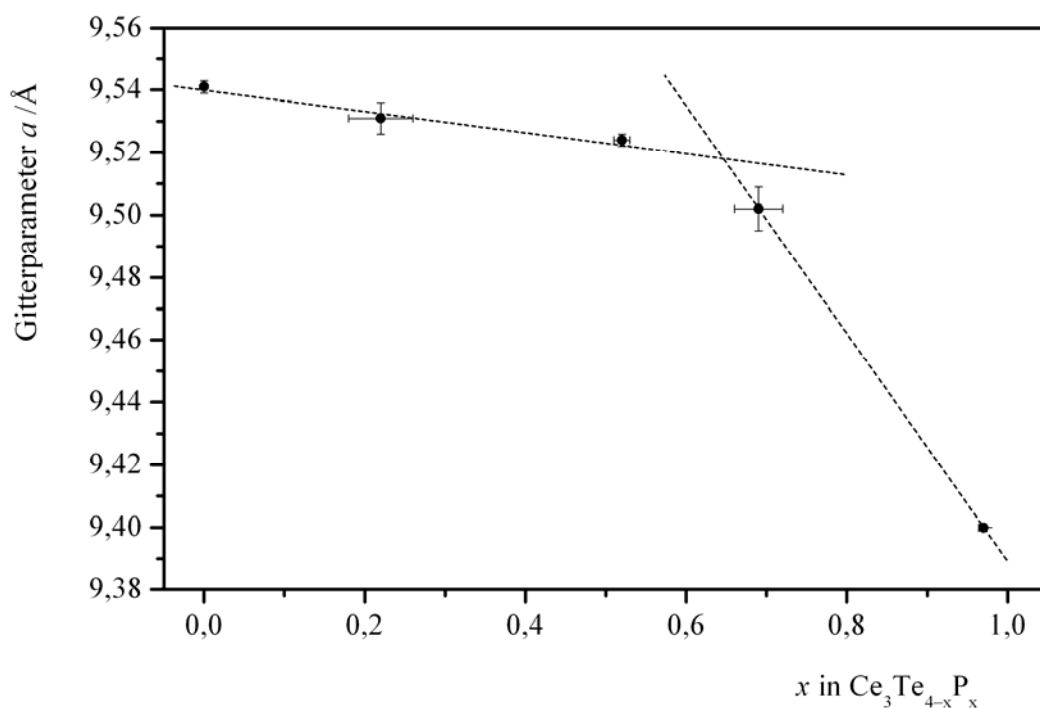


Abbildung 3.9: Abhängigkeit des Gitterparameters a von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ von x [172].

3.2 Synthese und Eigenschaften von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$

3.2.1 Möglichkeiten zur Synthese von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$

Ansätze zur thermitanalogen Synthese von neuen Verbindungen im oxidischen System Ce/P/Te/O zeigten das Vorliegen einer unbekannten tetragonal indizierbaren Phase. Durch Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen anderer ternärer Pniktidchalkogenide, insbesondere mit dem von UAsTe [182], wurde vermutet, dass diese Verbindung die Zusammensetzung CePTe hat und im PbFCl -Typ kristallisiert. Da bei unterschiedlichen Proben die Pulverdiffraktogramme eine Varianz im Beugungswinkel zeigten, wurde auf das Vorliegen einer Phasenbreite gemäß der Summenformel $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ geschlossen. Bei der Synthese dieser Verbindung im oxidischen System Ce/P/Te/O muss berücksichtigt werden, dass nicht das Cersesquioxid, wie aus der Spannungsreihe fester Oxide ablesbar, im Gleichgewicht mit elementarem Cer und Tellur steht (vgl. Abb. 1.8 auf Seite 10), sondern das Oxidtellurid $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$ [183]. Demnach muss zusätzliches Tellur zum Reaktionsgemisch gegeben werden; damit die richtigen stöchiometrischen Verhältnisse erreicht werden, wird nur das Phosphoroxid P_4O_{10} — für $x = 1$ entsprechend Gleichung (3.2) — eingesetzt:



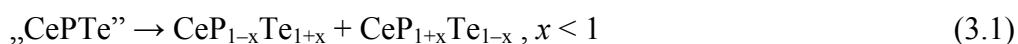
Die Synthese erfolgte durch langsames Aufheizen auf 850°C , einwöchiges Tempern bei dieser Temperatur und langsames Abkühlen. Da jedoch die Abtrennung von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ nicht durch chemischen Transport gelingt (vgl. Abschnitt 3.3), führt dieser Syntheseweg nur zu Phasengemischen, die keine eingehende Charakterisierung erlauben. Daher wurde erneut auf Grundlage ermittelter thermochemischer Eigenschaften die Synthese von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ aus den Elementen optimiert.

Die Synthese von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ gelingt für $x \leq 0,75$ ähnlich wie für Ti_2PTe_2 beschrieben (vgl. Abschnitt 2.1.1), indem das stöchiometrische Gemenge der Elemente Cer, Phosphor und Tellur in kleinen Quarzglasampullen ($V \approx 1 \text{ ml}$) mit einer Rate von $30 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 700°C erhitzt, drei Tage bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit $5 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Da die thermische Zersetzung von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ bei deutlich tieferen Temperaturen als die von Ti_2PTe_2 beginnt (vgl. Abschnitt 3.4.1), wurde die Synthesetemperatur niedriger gewählt sowie das Reaktionsgemenge bis auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine vollständige Umkehr der Zersetzungsreaktion zu ermöglichen. Die Proben wirkten unter dem

Lichtmikroskop homogen und waren röntgenographisch phasenrein. Elementaranalysen mittels ICP-OES bestätigten innerhalb der Fehlergrenzen die Einwaage, das Vorhandensein von geringen Anteilen amorphen Phosphors kann dennoch nicht ausgeschlossen werden.

Auf Grund der strukturellen Verwandschaft der Verbindung $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ mit anderen Lanthanoidpniktidchalkogeniden [13, 19, 40, 94 – 96], die in Varianten des PbFCl - bzw. ZrSSi -Typs kristallisieren, wurde angenommen, dass der maximale Phosphorgehalt bei $x = 1$ liegt. Ansätze dieser Zusammensetzung lieferten jedoch bei Durchführung des oben beschriebenen Synthesewegs zwei- oder mehrphasige Pulver, auch wenn die maximale Temperatur der Synthese weiter bis auf $\vartheta = 500\text{ °C}$ abgesenkt wurde. Bei niedrigeren Temperaturen waren die Proben schon optisch als zweiphasig zu erkennen, sie enthielten nicht umgesetzten roten Phosphor und wurden daher nicht weiter charakterisiert. Das Pulverdiffraktogramm der bei höheren Temperaturen erhaltenen Proben zeigte das Vorliegen von Cermonophosphid neben zwei, anscheinend isotypen, tetragonal indizierbaren Phasen mit den Gitterparametern $a = 4,371(8)\text{ Å}$ und $c = 9,10(2)\text{ Å}$ bzw. $a' = 4,288(7)\text{ Å}$ und $c' = 9,01(2)\text{ Å}$ (Abb. 3.10) [172]. Dies deutet auf eine Diskontinuität in der Phasenbreite hin, wie sie auch im System Zr/As/Te beschrieben wurde [100]. Da die Phase mit höheren Gitterparametern eindeutig einen höheren Tellurgehalt als die Einwaage aufweisen muss, liegt die zweite Phase wahrscheinlich näher beim CeP_2 , hat also ein höheres x als zunächst vermutet, wie in Gleichung (3.1) formuliert. Dann kann die Bildung des zusätzlich vorliegenden Cermonophosphids durch beginnende Zersetzung der phosphorreichen Phase erklärt werden.



Wo die Grenzen der zwei Phasengebiete liegen — bzw. ob die phosphorreiche Variante auch ein Homogenitätsgebiet aufweist — konnte nicht bestimmt werden, da die phosphorreiche Phase nie phasenrein oder in Form von Einkristallen gewonnen werden konnte.

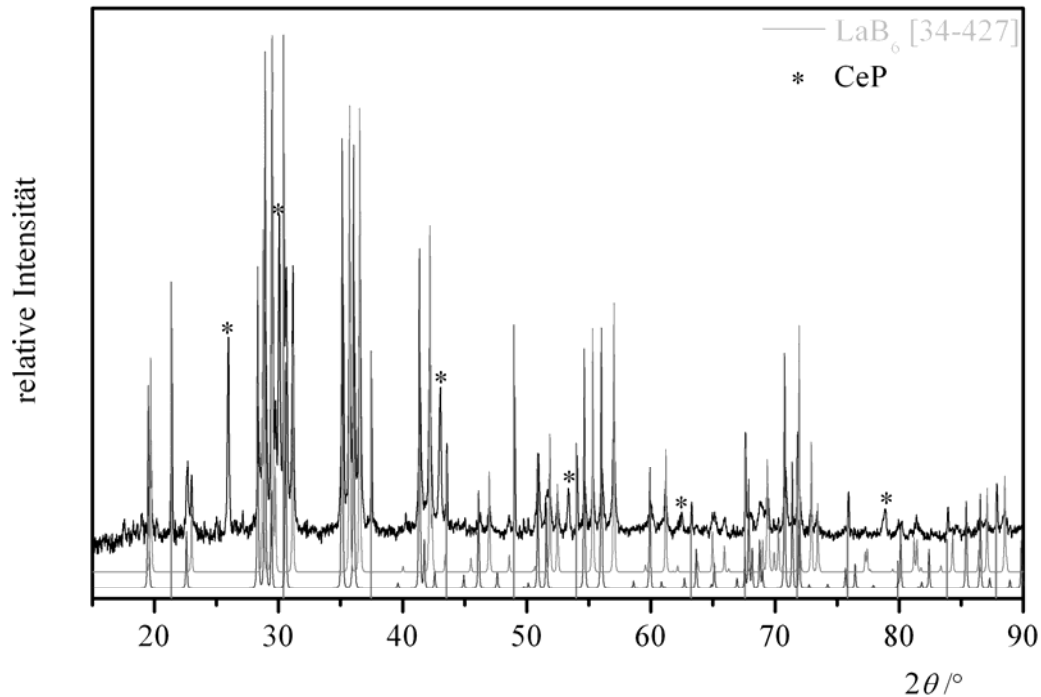


Abbildung 3.10: Beispielhaftes Diffraktogramm einer Probe der Einwaage CePTe; die beiden grauen Kurven sind berechnete Diffraktogramme für $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ im PbFCl-Typ mit $a = 4,371(8) \text{ \AA}$ und $c = 9,10(2) \text{ \AA}$ (dunkelgrau) bzw. $a' = 4,288(7) \text{ \AA}$ und $c' = 9,01(2) \text{ \AA}$ (hellgrau) [172].

Weitere vielsprechende Wege zur Synthese von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ mit $x \geq 1$ sind die Umsetzung von Cermonophosphid CeP mit Tellur oder von Cerdiphosphid CeP_2 mit Cerditellurid CeTe_2 bei $T \approx 900 \text{ K}$. Beim ersten Weg wurde als Hauptphase jeweils die ternäre Verbindung neben CeP gefunden; Tellur muss demnach aus dem Reaktionsgemisch durch Sublimation entwichen sein. CeP kann zudem durch beginnende Zersetzung der ternären Phase gebildet worden sein. Durch Optimierung der Reaktionszeit und -temperatur sollte dieser Weg den phasenreinen Zugang zur phosphorreichen Phase ermöglichen. Hier wurde durch erneute Umsetzung mit geringen Mengen Tellur eine einphasige Probe erhalten, diese befand sich jedoch im tellurreicheren Gebiet der Phasenbreite, wie Elementaranalysen sowie Bestimmung der erhaltenen Gitterkonstanten zeigten. Der Einsatz von CeP_2 sollte vorteilhaft gegenüber dem Einsatz von CeP sein, da das Diphosphid geringere thermische Stabilität zeigt und sich so besser zum $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ umsetzen lassen sollte. Jedoch gelang schon die Synthese von CeP_2 nicht phasenrein, sondern zeigte stets die Bildung von CeP als Nebenphase, so dass dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde.

3.2.2 Untersuchung der Kristallstruktur mittels Rietveldverfeinerungen

Die gemittelte Struktur für Proben der nominellen Zusammensetzungen $\text{CeP}_{0,25}\text{Te}_{1,75}$, $\text{CeP}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$ und $\text{CeP}_{0,75}\text{Te}_{1,25}$ wurde mittels Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm Fullprof [184] am Pulver bestimmt. Die Verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129), die Besetzung der Wyckoffpositionen erfolgte entsprechend dem PbFCl -Typ. Im quadratischen 4^4 -Netz — also auf der Wyckoffposition $2a$ — wurde eine Mischbesetzung durch Phosphor- und Telluratome verwirklicht (Abb. 3.11). Dabei wurde in Summe eine Vollbesetzung dieser Position festgesetzt. Es gelang jedoch nicht, die thermischen Auslenkungsparameter der einzelnen Atome zu bestimmen, so dass nur der über alle Atome gemittelte Auslenkungsparameter B_{ov} ermittelt wurde. Zusätzlich zu der jeweiligen Phase $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ wurde als zweite Phase LaB_6 berücksichtigt, die als interner Standard bei den Aufnahmen der Pulverdiffraktogramme verwendet wurde. Raumgruppe, Atompositionen und Gitterparameter dieser Phase wurden bei der Verfeinerung nicht verändert. Die Ergebnisse der Verfeinerung aller drei Proben inklusive erhaltener Gütefaktoren sind im Anhang 7.6 vermerkt.

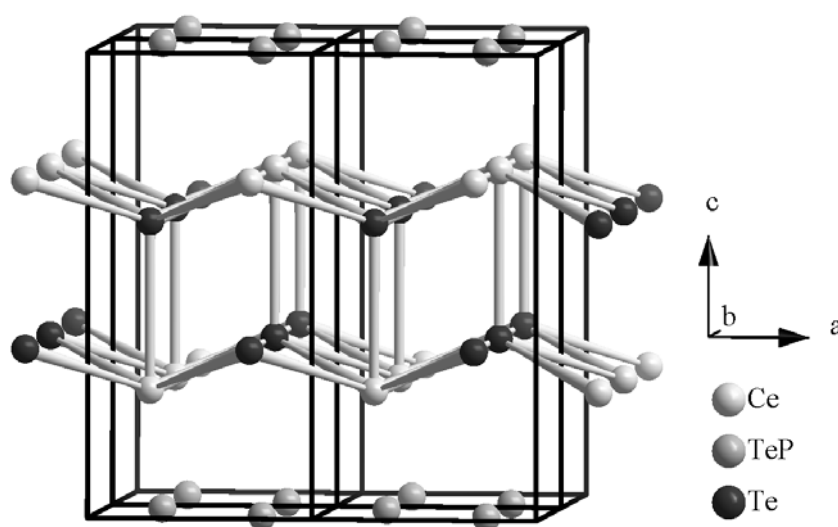


Abbildung 3.11: Kristallstruktur von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ wie aus der Rietveldverfeinerung erhalten.

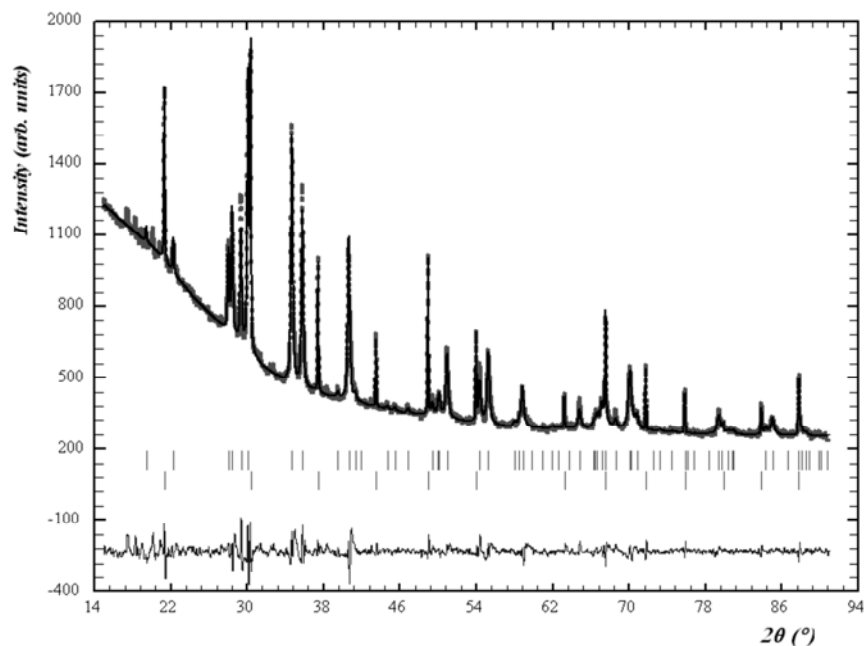


Abbildung 3.12: Graphische Darstellung des Ergebnisses der Rietveldverfeinerung [185] an einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$, dunkelgrau gepunktet: gemessenes Diffraktogramm, schwarz: berechnetes Diffraktogramm, senkrechte schwarze Linien: Berechnete Reflexlage für $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ (oben) und LaB_6 (unten), ganz unten: Differenz zwischen Messung und Berechnung.

Abbildung 3.12 zeigt beispielhaft das gemessene Diffraktogramm der Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$ im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm sowie die Differenzkurve als Gütemerkmal der Verfeinerung. Die Reflexlagen werden durch die Verfeinerung gut erfasst. Die gemessenen Reflexintensitäten sind durch das verwendete Strukturmodell größtenteils befriedigend wiedergegeben. Jedoch kommt es teilweise noch zu deutlichen Abweichungen und besonders im Bereich kleiner Beugungswinkel sind zusätzliche Reflexe vorhanden, die sich jedoch nicht eindeutig vom Untergrund abheben. Es ist allerdings schon aus kristallchemischen Analogien und theoretischen Überlegungen zu vermuten, dass die Strukturen der Verbindungen $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ eine niedrigere Symmetrie als die hier zu Grunde liegende aufweisen und die vorgestellte Struktur nur eine gemittelte Struktur darstellt.

Zum einen könnte es zur Separierung von Phosphid- und Telluridionen innerhalb der 4^4 -Netze kommen, so dass zum Beispiel bei der Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$ jeweils eine Schicht nur von Phosphid- und die folgende Schicht nur von Telluridionen belegt wäre. Solch eine Ausordnung ist jedoch nur bei Verdopplung der c -Achse möglich, die an den hier gemessenen Pulverdiffraktogrammen nicht belegt werden konnte. Zum zweiten sollte es zur Ausbildung von Phosphor-Phosphor- bzw. Tellur-Tellur- oder möglicherweise sogar Phosphor-Tellur-Bindungen im 4^4 -Netz kommen, die die tetragonale Symmetrie durchbrechen würden. Wenn die Ceratome in der Doppelschicht dreifach positiv und die

Telluratome zweifach negativ geladen sind, resultiert für die Doppelschicht pro Ce-Te-Einheit eine einfach positive Ladung, die durch das 4^4 -Netz ausgeglichen werden muss, so dass jedes dort befindliche Atom einfach negativ geladen sein muss. Nach dem Zintl-Klemm-Konzept wird diese Ladung erhalten, wenn jedes Phosphorion zwei Bindungen, z.B. in Form von Ketten oder Ringen, und jedes Tellurion eine Bindung ausbildet. Diese Motive sind aus Verbindungen mit verwandten Strukturtypen gut bekannt: Phosphor-cis-trans-Ketten liegen zum Beispiel im GdPS [38] vor, Arsen-Zick-Zack-Ketten im CeAsS [97]; Tellur-Hanteln gibt es z.B. im LaTe₂ [186] und im CeTe₂ [187]. Bei der hier vorliegenden Verbindung ist es denkbar, dass unendliche Phosphorketten und Tellurhanteln im variablen Verhältnis geordnet nebeneinander vorliegen oder dass es zum Abbruch der Phosphorketten und Absättigung mit Telluraten kommt. In diesem Fall sollte die Kettenlänge abhängig vom Stöchiometrie-parameter x in CeP _{x} Te_{2- x} sein, für $x = 0,5$ sind etwa Einheiten aus zwei Phosphor- und zwei Telluraten gemäß der Formulierung $[\text{Te-P-P-Te}]^{4-}$ denkbar. Welche Anordnung der Anionen im 4^4 -Netz vorliegt und ob es zur Separierung der einzelnen Atomsorten kommt, könnte sicherlich am besten durch Einkristalluntersuchungen aufgeklärt werden, wenn eine Möglichkeit zur Kristallzucht gefunden würde. Untersuchungen an Einkristallen der verwandten Verbindungen $\text{LnTe}_{2-8}\text{As}_8$ mit $\text{Ln} = \text{La, Gd}$ und $\text{LnTe}_{2-8}\text{Sb}_8$ mit $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm}$ zeigten jedoch auch eine Mischbesetzung von Pniktid- und Telluridionen im 4^4 -Netz und nur eine geringe Verzerrung dieses Netzes, die einen Symmetrieabstieg in die Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 62) mit sich bringt [99]. Hier erfolgte keine weitere Rietveldverfeinerung, da aus den Pulverdiffraktogrammen nicht eindeutig hervorgeht, in welcher Richtung der Symmetrieabstieg verläuft. Die in der Rietveldverfeinerung erfassten Reflexe können auch in einer größeren tetragonalen Zelle mit $a = \sqrt{2} \cdot a^0$ und $c = 2 \cdot c^0$ indiziert werden. Diese Metrik entspricht der des GdPS-Typs [38]. Die Indizierung der zusätzlichen Reflexe ist jedoch auch in dieser Zelle nicht möglich. Der Kristallstruktur der Verbindung CeP _{x} Te_{2- x} liegt demnach eine andere Verzerrung als im GdPS verwirklicht zu Grunde.

Der Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit des über Rietveldverfeinerung bestimmten Phosphorgehalts (vgl. Tab. 3.2) ist sowohl für a als auch für c linear, wobei zur sicheren Bestätigung dessen weitere Messpunkte nötig sind (Abb. 3.13). Es ist zu erkennen, dass der Phosphorgehalt einen größeren Einfluss auf die Ausdehnung der ab -Ebene als auf die der c -Achse hat. Versucht man auf Grundlage der Gitterparameter der phosphorreichen Phase ihren Phosphorgehalt zu bestimmen, erhält man bei Auswertung des Parameters a ein x von ungefähr 0,95, bei Auswertung des Parameters c ein x von etwa 1,2. Die phosphorreiche Phase liegt daher in der Zusammensetzung zwischen CeP_{0,95}Te_{1,05} und CeP_{1,2}Te_{0,8}, wahrscheinlich bei etwa CeP_{1,1}Te_{0,9}. Auffallend ist hier, dass die mittels Rietveldverfeinerung

bestimmten Zusammensetzungen deutlich von der Einwaage und den Ergebnissen der Elementaranalyse abweichen, die Pulver also noch merklich Anteile amorpher Phasen aufweisen müssen.

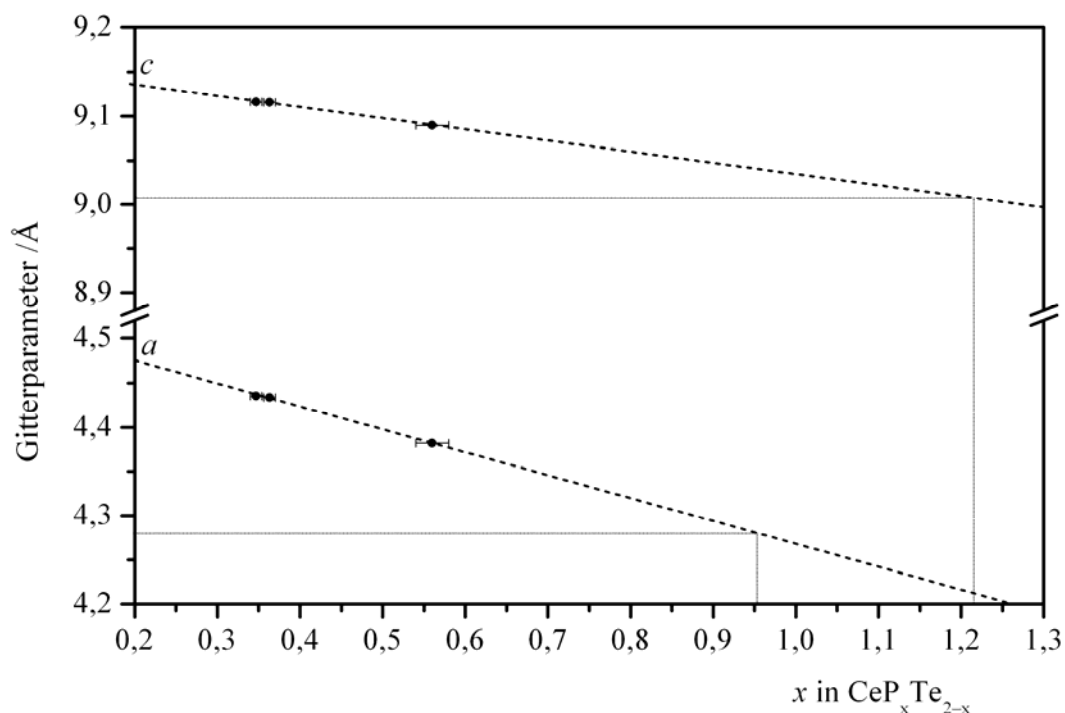


Abbildung 3.13: Gitterparameter a (unten) und c (oben) von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ gegen den über Rietveldverfeinerung [184] ermittelten Wert von x , die grauen gepunkteten Linien zeigen die Abschätzung der Zusammensetzung der phosphorreichen Variante von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ aus den aus Pulverdiffraktogrammen für diese Phase bestimmten Gitterparametern.

Tabelle 3.2: Vergleich der über Rietveldverfeinerung [184] erhaltenen Zusammensetzungen zu denen der Ausgangsgemenge, die zusätzlich über Elementaranalyse bestätigt wurden.

Einwaage/Elementaranalyse	Rietveldverfeinerung
$\text{CeP}_{0,25}\text{Te}_{1,75}$	$\text{CeP}_{0,347(7)}\text{Te}_{1,653(7)}$
$\text{CeP}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$	$\text{CeP}_{0,363(7)}\text{Te}_{1,637(7)}$
$\text{CeP}_{0,75}\text{Te}_{1,25}$	$\text{CeP}_{0,56(2)}\text{Te}_{1,44(2)}$

3.2.3 Messungen des elektrischen Widerstands

An einer pulverförmigen Probe der Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6}$ wurde der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Messung erfolgte mittels der van-der-Pauw-Methode in einer Saphirpresszelle im Temperaturbereich von 22 bis 335 K. Die Messung zu kleineren Temperaturen war auf Grund des hohen Widerstands nicht möglich; dieser erklärt auch die starken Schwankungen in der Messkurve bei niedrigen Temperaturen.

Die erhaltene Messkurve (Abb. 3.14) zeigt eindeutig das Verhalten eines Halbleiters, d.h. der Widerstand sinkt mit steigender Temperatur. Der Arrhenius-Plot, also die Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur nach Gleichung (3.3), zeigt keinen linearen Zusammenhang; die genaue Bestimmung der thermischen Bandlücke ist demnach nicht möglich. Nähert man die so erhaltene Kurve dennoch durch eine Gerade an und wertet die Steigung dieser Geraden aus, so erhält man eine Bandlücke von $E_g \approx 0,06$ eV. Obwohl dieser Wert nicht verlässlich ist, zeigt sich jedoch, dass die auftretende Bandlücke sehr klein sein muss.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k_B T} \quad (3.3)$$

Die Beobachtung von halbleitendem Verhalten bestätigt, dass in $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ alle Elektronen lokalisiert sind, was durch Bildung polyanionischer Verbände, wie im vorangehenden Abschnitt diskutiert, resultiert.

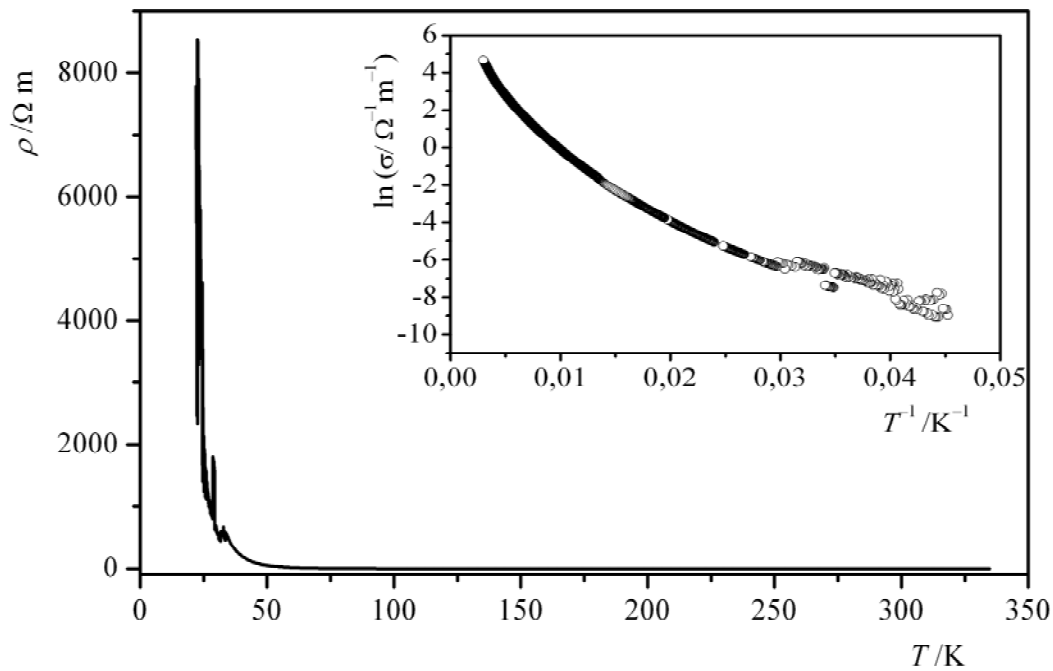


Abbildung 3.14: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ für $x \approx 0,4$, und Arrhenius-Plot dieser Messung ($\ln \sigma$ gegen T^{-1}); es wird kein linearer Verlauf erhalten.

3.3 Versuche zur Kristallzucht von $\text{CeTe}_{2-x}\text{P}_x$ mittels Chemischen Transports

Da über chemischen Transport mit Iod Einkristalle von CeTe_2 zugänglich sind [187], wurden Versuche zur Kristallzucht von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ mittels chemischen Transports mit Iod durchgeführt. Der Transport erfolgte wie für CeTe_2 beschrieben [187] von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, die verwendete Zusammensetzung entsprach dem Verhältnis $\text{Ce} : \text{P} : \text{Te} = 1 : 1 : 1$. Sowohl in der Senke als auch in der Quelle fanden sich anschließend Kristalle in Form von dünnen dunkelgrau glänzenden Plättchen. Einkristalluntersuchungen zeigten unterschiedliche Strukturen für die Kristalle aus der Senke, im Folgenden mit Phase 1 bezeichnet, und die Kristalle aus der Quelle, im Folgenden mit Phase 2 bezeichnet.

3.3.1 Zur gemittelten Struktur von Phase 1

Mittels Buerger-Präzessionstechnik erstellte Aufnahmen reziproker Schichten des Beugungsbilds von Phase 1 zeigten zunächst das Vorliegen einer innenzentrierten tetragonalen Elementarzelle mit den Gitterparametern $a \approx 4,3 \text{ \AA}$ und $c \approx 18,0 \text{ \AA}$. Untersuchungen an einem

Bildplatten-Einkristalldiffraktometer (IPDS II-Stoe) unter Verwendung eines Plattenabstands von 140 mm ließen jedoch das Vorliegen einer in alle drei Richtungen verdreifachten Elementarzelle erkennen, in der die Reflexbedingung für die Innenzentrierung $h + k + l = 2n$ nicht erfüllt wird (Abb. 3.15). Man erhält somit eine primitive Elementarzelle mit den Maßen $a = b \approx 12,9 \text{ \AA}$ und $c \approx 54,0 \text{ \AA}$. Damit erfolgt die erwartete Ausordnung der Phosphoratomene im 4^4 -Netz nicht den aus dem GdPS-Typ [38] oder dem CeAsS-Typ [97] bekannten Strukturmotiven, da diese keine Verdreifachung der Zelle entlang a und b hervorrufen. Somit müssen die Phosphoranionen in der Phase 1 andere polyanionische Struktur motive aufweisen.

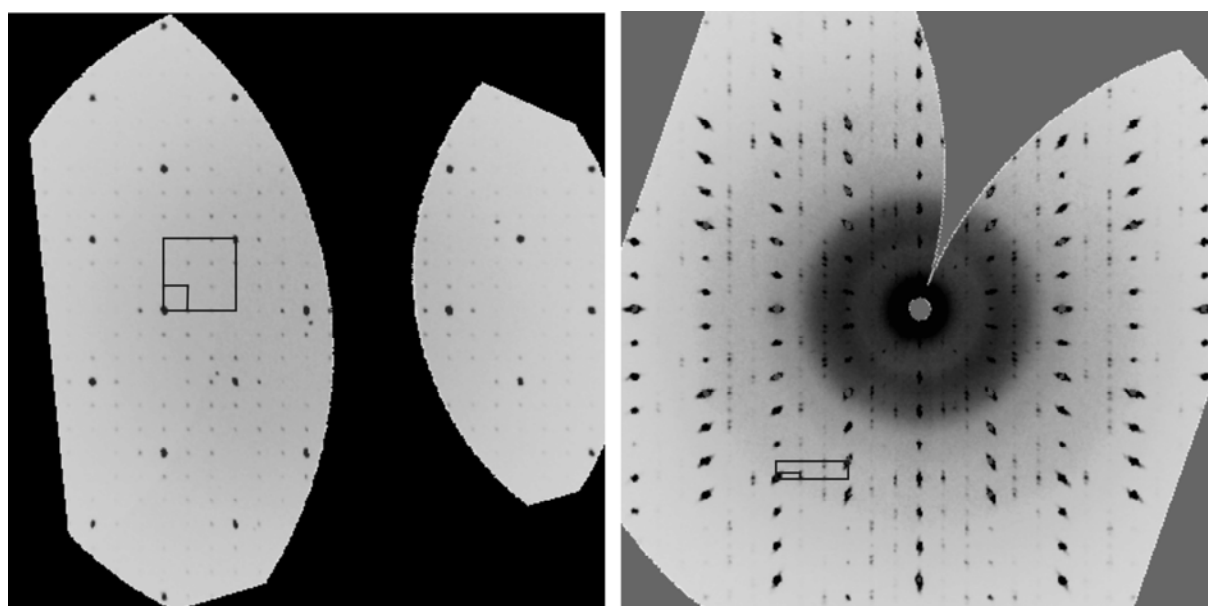


Abbildung 3.15: Aus Einkristallmessungen simulierte reziproke Schichten $hk30$ (links) und $0kl$ (rechts) der Phase 1. Die Schicht $hk30$ wurde gewählt, da dort die Überstrukturreflexe besonders gut zu erkennen sind. Eingezeichnet ist jeweils die Subzelle und die Zelle der 3×3 -Überstruktur, die Innenzentrierung der Subzelle lässt sich leicht erkennen, da in jeder Richtung jeder zweite Hauptstrukturreflex ausgelöscht ist.

Die Strukturlösung gelang bislang nur als gemittelte Struktur in der innenzentrierten Subzelle. Sie erfolgte in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139); Details zur Strukturverfeinerung finden sich in Anhang 7.6, Tabellen 7.16, 7.17 und 7.19. Die gemittelte Struktur der Phase 1 entspricht dem La_2Sb -Typ [188], in dem auch die Verbindung UPTe [103] kristallisiert. Dieser Strukturtyp zeigt dieselben Struktur motive wie der PbFCl -Typ, das heißt eine Doppelschicht aus in diesem Fall Cer- und Telluratomen sowie dazwischen quadratische 4^4 -Netze die gemischt mit Phosphor- und Telluratomen besetzt sind. Für den untersuchten Kristall ergab sich eine Summenformel von $\text{CeP}_{0,8888(9)}\text{Te}_{1,1112(9)}$. Jede zweite der Doppelschichten ist jedoch um $1/2$ entlang a und b im Vergleich zur vorherigen Doppelschicht verschoben, so dass es zur Verdopplung der c -Achse sowie einer Innenzentrierung der

Elementarzelle kommt (Abb. 3.16). In der gemittelten Struktur zeigen die Phosphor- und Telluratome im quadratischen Netz sehr flache Schwingungsellipsoide mit großen Beiträgen in Richtung a und b . Diese weisen erneut darauf hin, dass es in der Überstruktur zu starken Verzerrungen des 4^4 -Netzes und damit Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie kommt.

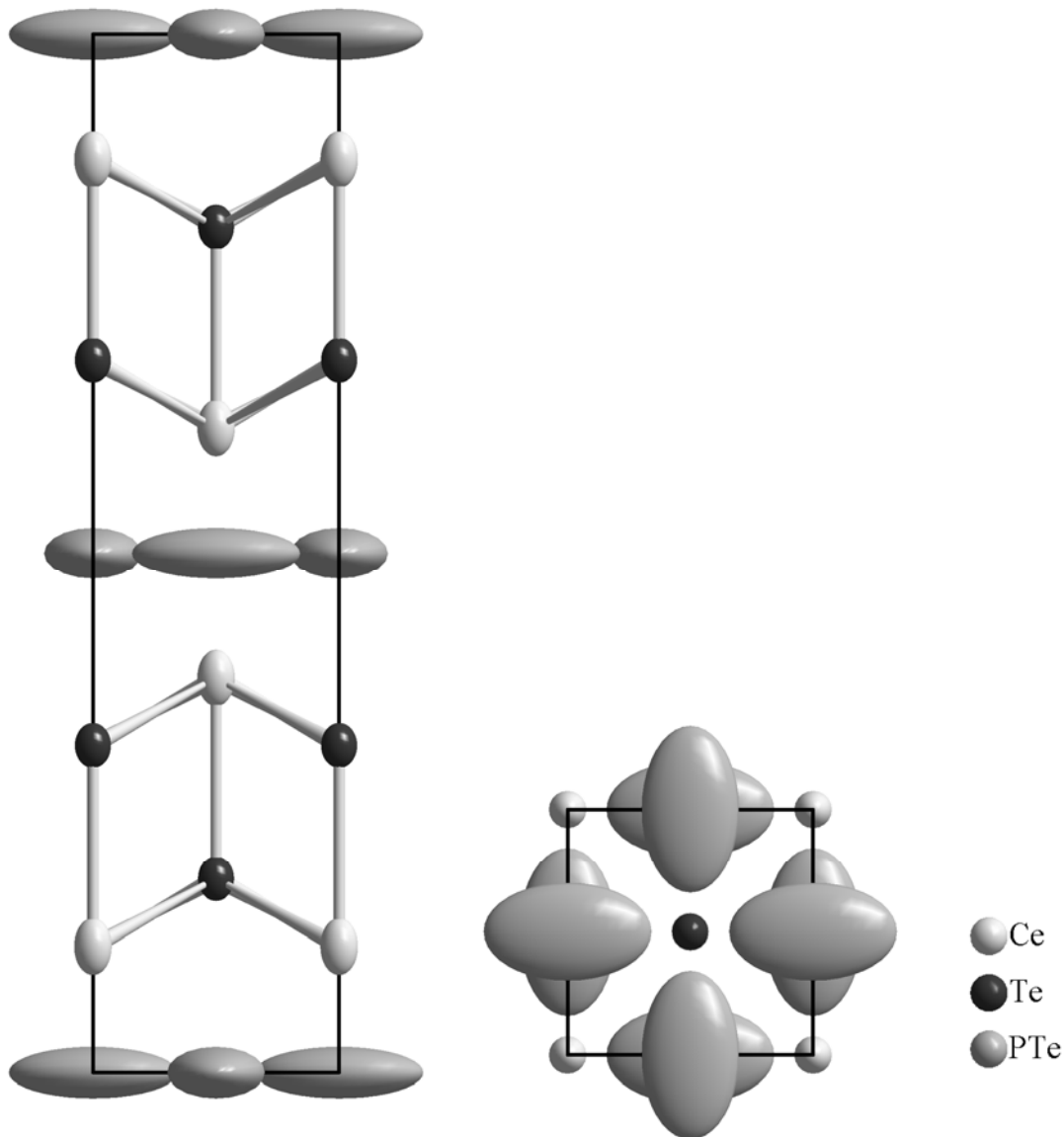


Abbildung 3.16: Projektion der gemittelten Kristallstruktur der Phase 1 entlang b (links) und entlang c (rechts), alle Schwingungsellipsoide beeinhalteten eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 95 %.

3.3.2 Zur Kristallstruktur von Phase 2

Buerger-Präzessionsaufnahmen eines Kristalls der Phase 2 zeigen eine primitive, tetragonale Elementarzelle mit den Gitterparametern $a \approx 4,3 \text{ \AA}$ und $c \approx 9,0 \text{ \AA}$. In der Zone $hk0$ gilt die

Reflexbedingung $h + k = 2n$ sowie entlang $h00$ $h = 2n$. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129), in der diese Reflexbedingungen gelten. Die Phase 2 kristallisiert im PbFCl-Typ, wobei auf der Wyckofflage $2a$ eine Mischbesetzung von Phosphor und Tellur gefunden wurde; es resultiert die Summenformel $\text{CeP}_{0,672(8)}\text{Te}_{1,328(8)}$. Die Schwingungsellipsoide dieser Atome sind wieder weit entlang a und b ausgedehnt (Abb. 3.17), nehmen jedoch deutlich geringere Ausmaße an als bei Phase 1 (Tab. 3.3). Außerdem sind hier keine Überstrukturreflexe zu finden, und es gibt keine eindeutigen Hinweise auf Symmetrierniedrigung. Die Verzerrung des 4^4 -Netzes durch Ausbildung polyanionischer Bindungen ist demnach deutlich geringer.

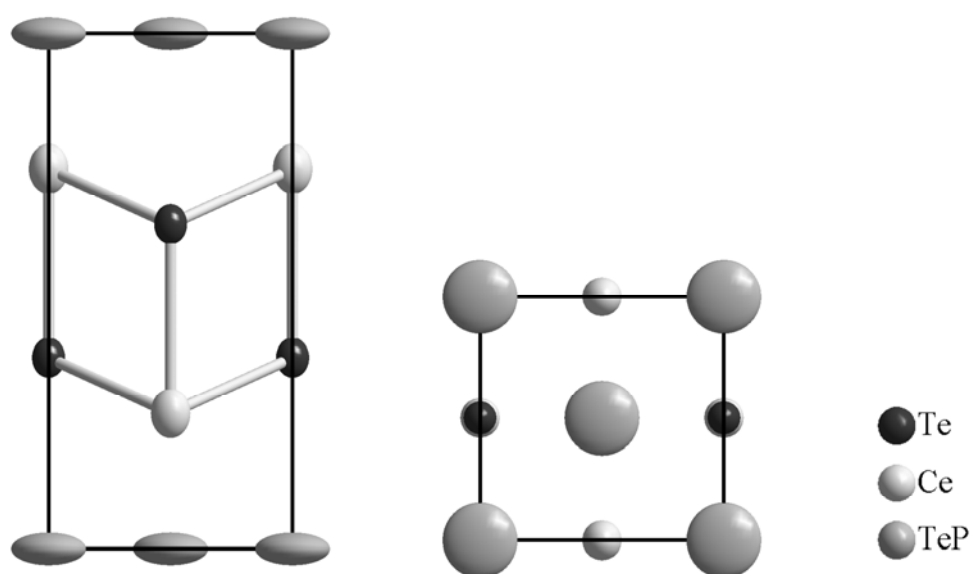


Abbildung 3.17: Projektion der gemittelten Kristallstruktur der Phase 2 entlang b (links) und entlang c (rechts), alle Schwingungsellipsoide beeinhalteten eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 95 %.

Tabelle 3.3: Äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ der anisotropen Temperaturfaktoren, sowie thermische Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ der Atome in der 4^4 -Schicht von Phase 1 und Phase 2 entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$. Aus Symmetriegründen ist $U_{12} = U_{23} = U_{13} = 0$.

	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Phase 1	0,1299(3)	0,2726(7)	0,0920(3)	0,02510(8)
Phase 2	0,041(2)	0,056(2)	0,056(2)	0,010(2)

3.3.3 Elementaranalysen per WDX an beiden Phasen

Da EDX-Analysen an einem Kristall der Phase 2 das Vorhandensein von Silicium zeigten, wurde die Zusammensetzung beider Phasen per WDX (wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie) an eingebetteten angeschliffenen Kristallen bestimmt. Dabei wurde der Einbau von Iod — dessen charakteristischen Übergänge sich mit denen des Tellurs überlagern, so dass es bei EDX-Messungen nicht detektiert werden konnte — in beiden Verbindungen sowie geringe Anteile an Silicium in Phase 1 detektiert. Die Quantifizierung erfolgte durch Verwendung interner Standards, dabei diente SiP_2 als Standard für Phosphor, GeTe für Tellur, Ce_5Si_4 für Cer und Silicium sowie BiOI für Iod.

Bei Phase 1 sind im Rückstreuelektronenbild zwei Domänen unterschiedlicher Graufärbung, d.h. unterschiedlicher Zusammensetzung, zu erkennen, die anscheinend fließend ineinander übergehen (Abb. 3.18). Die hellere Phase weist eine Zusammensetzung von $\text{Ce} : \text{P} : \text{Te} : \text{I} : \text{Si} = 32,90(2) : 28,6(2) : 31(2) : 8(2) : 0,04(3)$ Atom-% auf, die dunklere eine von $\text{Ce} : \text{P} : \text{Te} : \text{I} : \text{Si} = 31,98(6) : 33,39(8) : 25,0(4) : 7,0(3) : 2,65(3)$ Atom-% auf. Normiert auf ein Cer-Atom pro Formeleinheit erhält man daraus die Summenformeln $\text{CeP}_{0,869(7)}\text{Te}_{0,94(7)}\text{I}_{0,24(7)}\text{Si}_{0,001(1)}$ und $\text{CeP}_{1,044(3)}\text{Te}_{0,78(2)}\text{I}_{0,2(1)}\text{Si}_{0,083(1)}$. Die erste Domäne weist also kein Silicium in signifikanten Mengen auf. Der Phosphorgehalt in dieser Domäne stimmt gut mit dem röntgenographisch bestimmten überein. Der fließende Übergang zwischen beiden Domänen lässt vermuten, dass die Kristalle an der Ampullenwand aufwachsen und dabei Silicium einlagern und beim Wachsen ins Innere der Ampulle an Silicium verarmen.

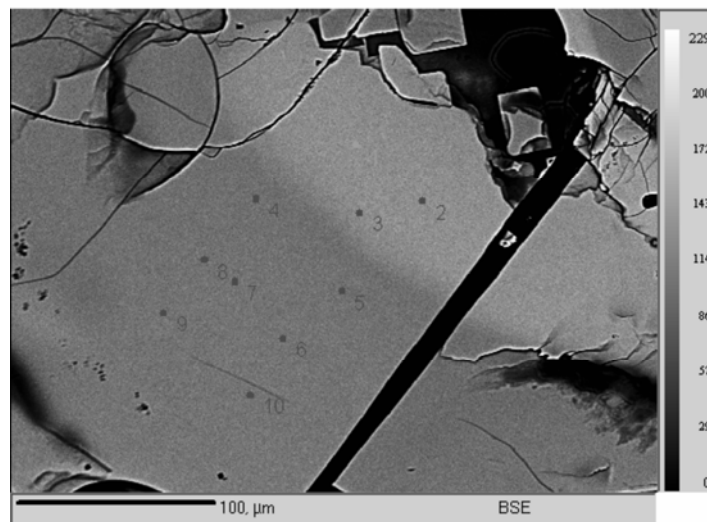


Abbildung 3.18: Rückstreuelektronenbild eines eingebetteten und angeschliffenen Kristalls der Phase 1, die unterschiedlichen Grautönungen der Proben zeigen unterschiedliche Zusammensetzungen an; die Zahlen markieren die Punkte, an denen die Zusammensetzung mittels WDX bestimmt wurde.

Phase 2 zeigt lediglich den Einbau von Iod. Man erhält im Mittel über zehn Messpunkte ein Verhältnis von Ce : P : Te : I = 32,33(5) : 29,4(2) : 32,6(2) : 5,72(3) Atom-%. Ein zweiter untersuchter Kristall zeigte eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Bei Normierung auf ein Cer-Atom pro Formeleinheit erhält man die Summenformel $\text{CeP}_{0,909(7)}\text{Te}_{1,008(7)}\text{I}_{0,177(1)}$.

Der Einbau von Silicium und Iod in diesen Phasen erschwert die Strukturlösung beträchtlich, da sich Iod röntgenographisch kaum von Tellur und Silicium kaum von Phosphor unterscheiden lässt und zudem anzunehmen ist, dass diese Elemente statistisch auf den Atomlagen der anderen Elemente anzutreffen sind. Daher wurden die beiden Fremdelemente in den oben beschriebenen Strukturlösungen nicht berücksichtigt. Besonders die ermittelte Struktur der Phase 2 zeigt dennoch, dass das in der Rietveldverfeinerung von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ verwendete Strukturmodell möglicherweise treffender ist als zunächst angenommen, da bei der Strukturverfeinerung der Phase 2 keine Hinweise auf eine Symmetrierniedrigung gefunden wurden. Zusätzlich stellt sich jedoch die Frage, ob auch in den Kristallen des $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$, die unter Verwendung von Iod als Mineralisator gewonnen wurden, Iod enthalten ist. In diesem Fall wäre die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Kristallstruktur nur ein Modell für die Verbindung $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$, dessen Gültigkeit durch die gemessenen Pulverdiffraktogramme iodfreier Proben, die Isotypie mit der aus Einkristalldaten bestimmten Struktur zeigen, bestätigt wird. Die Überprüfung des Iodgehalts über WDX-Messungen war bei dieser Verbindung auf Grund der geringen Kristallgröße nicht möglich.

3.3.4 Röntgenabsorptionsmessungen an Phase 1

An gemörserten Kristallen der Phase 1 wurde das Röntgenabsorptionsspektrum im Bereich der Ce- L_3 -Kante gemessen. Die Messung erfolgte analog der am $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben, wieder dienten $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ und CeO_2 als Referenzen für Ce^{III} bzw. Ce^{IV} . Auch hier zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung von Kantenlage und Signalform zwischen Phase 1 und $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ (Abb. 3.19). Damit ist eindeutig bewiesen, dass in Phase 1 dreiwertiges Cer vorliegt. Dasselbe kann auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für Phase 2 sowie $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ angenommen werden.

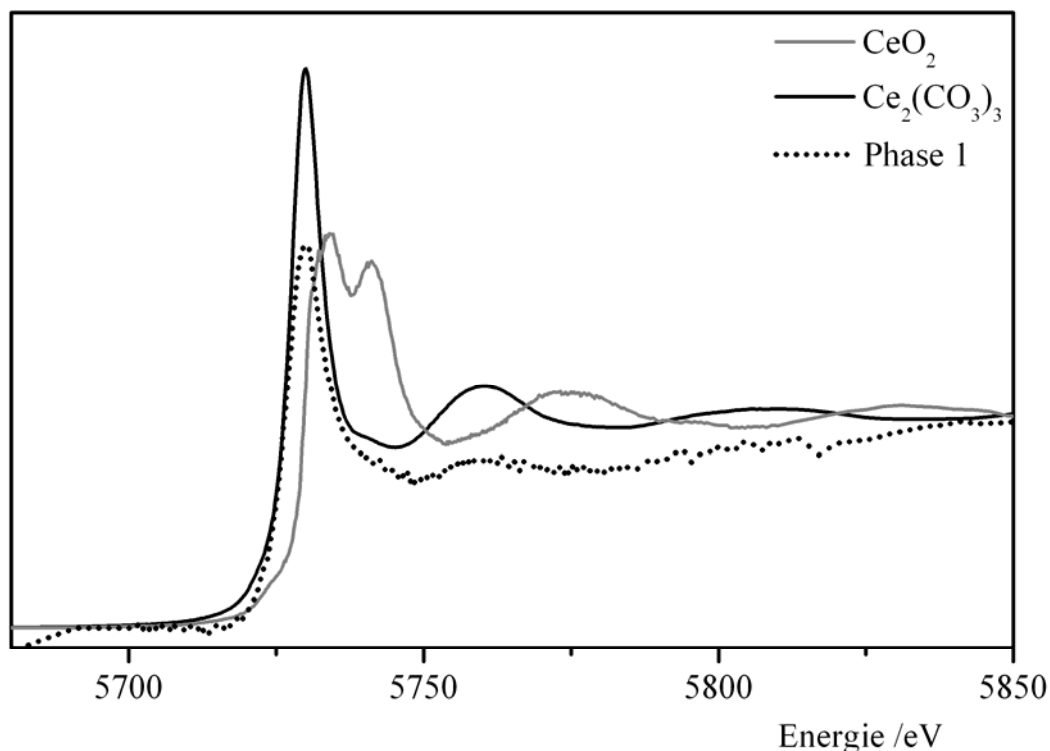


Abbildung 3.19: Röntgenabsorptionsspektrum der Phase 1 im Vergleich zu denen von CeO₂ und Ce₂(CO₃)₃ gemessen an der Ce-L₃-Kante.

3.4 Thermochemische Untersuchung und thermodynamische Modellierung des Systems Ce/P/Te

Auch im System Ce/P/Te wurde ein tiefergehendes Verständnis der Phasenbeziehungen durch die Kombination thermochemischer Untersuchungsmethoden und thermodynamischer Modellierung angestrebt. Auch für dieses System waren kaum thermodynamische Daten für die zu Grunde liegenden binären Systeme Ce/P und Ce/Te bekannt, so dass diese vor Modellierung des ternären Systems abgeschätzt bzw. rechnerisch bestimmt werden mussten. Wiederum wurde versucht, Experimente und Modellierung miteinander in Einklang zu bringen, um so ein in sich konsistentes Bild der ablaufenden thermischen Prozesse zu gewinnen. Die beobachteten Phasenbreiten der ternären Verbindungen führen bei der thermischen Zersetzung zu komplexen Mechanismen der Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte. Daher sind die Phasenbeziehungen im Folgenden stark vereinfacht dargestellt. Die durchgeführte schematische Modellierung soll einen ersten Einblick in die ablaufenden Prozesse ermöglichen, um auf dieser Grundlage die Synthesebedingungen weiter optimieren und auch die phosphorreiche Variante der Verbindung CeP_xTe_{2-x} phasenrein zugänglich machen zu können. Durch Erhalt weiterer experimenteller Daten kann die Modellierung verfeinert werden, so dass schließlich auch Rechnungen im quaternären System

Ce/P/Te/I und im quinternären System Ce/P/Te/I/Si möglich sind. Diese Rechnungen sollen ein besseres Verständnis des chemischen Transports von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ geben und möglicherweise eine alternative Reaktionsführung aufweisen, mit der der Einbau von Iod und Silicium in die erhaltenen Kristalle vermieden werden kann.

3.4.1 Messungen des Gesamtdrucks über $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$

Gesamtdruckmessungen per Membrannullmanometer [131] an der Probe, deren Zusammensetzung mittels Rietveldverfeinerung zu $\text{CeP}_{0,363(7)}\text{Te}_{1,637(7)}$ bestimmt wurde, zeigen den in Abbildung 3.20 dargestellten Verlauf. Die Phase weist zwei Abbaustufen im Druckbereich zwischen dem Sublimationsdruck elementaren Phosphors und dem Sublimationsdruck elementaren Tellurs auf. Damit muss die Zersetzung unter Abgabe von Phosphorspezies wie $\text{P}_{4(g)}$ oder $\text{P}_{2(g)}$ in die Gasphase erfolgen. Zwischen beiden Stufen liegt ein Druckanstieg, der durch thermische Ausdehnung gemäß dem Verhalten eines idealen Gases erklärt werden kann. Nach der zweiten Stufe folgt ein Bereich, dessen Anstieg zu steil ist, um durch die thermische Ausdehnung eines idealen Gases erklärt zu werden. Es ist möglich, dass hier mehrere dicht aufeinanderfolgende diskrete Phasen nacheinander zersetzt werden. Zudem kann es durch die Dissoziation von $\text{P}_{4(g)}$ zu $2 \text{P}_{2(g)}$ zu einem steileren Anstieg kommen, da die Stoffmenge in der Gasphase nicht konstant bleibt. Gegen Ende der Messung scheint sich eine weitere Zersetzungsstufe anzuschließen, die sowohl unter Tellur- als auch Phosphorabgabe ablaufen kann. Diese konnte jedoch nicht weiter verfolgt werden, da das verwendete Quarzglasmanometer keine höheren Messtemperaturen ermöglicht. Der Rückstand der Messung wurde röntgenographisch als CeTe_2 identifiziert.

Die Zersetzung beginnt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen von etwa 350°C , die thermische Stabilität von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ ist also so gering, dass bei der Synthese nur sehr niedrige Temperaturen verwendet werden können, bzw. die Abkühlung des Reaktionsgemischs auf Temperaturen $\vartheta < 350^\circ\text{C}$ erfolgen muss. Für die nicht untersuchte phosphorreiche Variante der Phase $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$, $x \approx 1,1$, muss die Zersetzung auf Grund ihres höheren Phosphorgehalts noch früher beginnen, was die phasenreine Synthese dieser Verbindung erschwert.

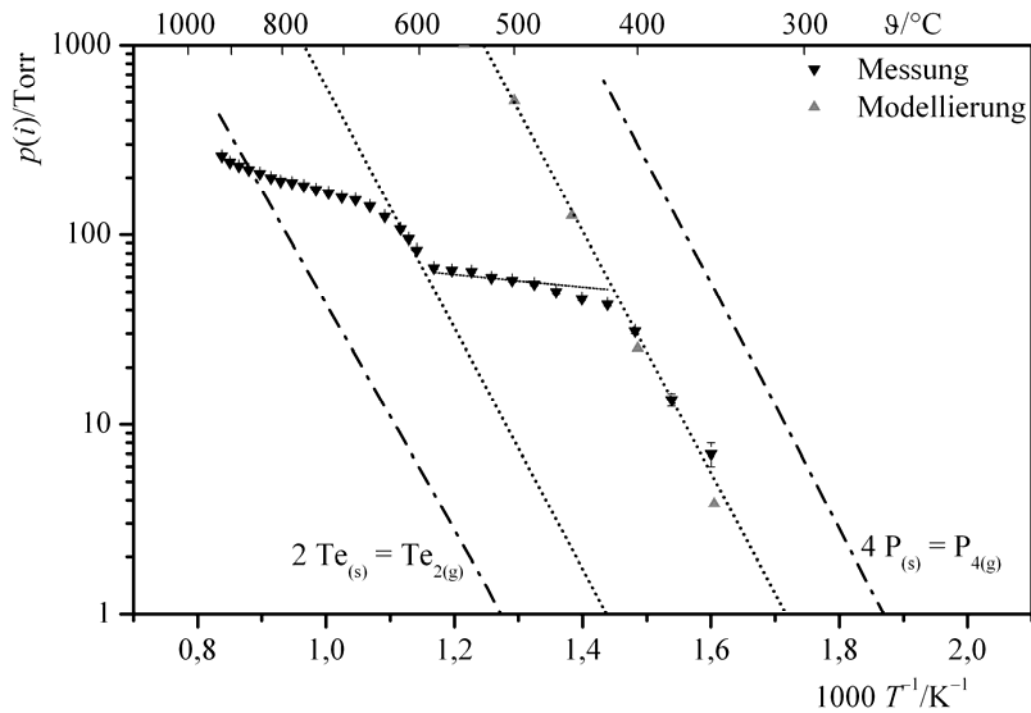


Abbildung 3.20: Gemessener Gesamtdruck über einer Probe von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ mit $x = 0,363(7)$ im Vergleich zum aus thermodynamischen Modellierungen [132] berechneten Druck sowie den Sublimationsdrücken von Phosphor und Tellur. Die gepunkteten Linien stellen die Extrapolation der beiden Zersetzungsstufen über den gesamten Messbereich dar sowie die Ausdehnung eines idealen Gases zwischen beiden Stufen.

3.4.2 Abschätzung der thermodynamischen Daten der binären Cerphosphide

Im System Ce/P sind die binären Phosphide $\text{CeP}_{(s)}$, $\text{CeP}_{2(s)}$ und $\text{CeP}_{5(s)}$ bekannt [171, 189, 190]. In der Modellierung des ternären Systems Ce/P/Te wurde das Pentaphosphid CeP_5 nicht berücksichtigt, da es im Phasendiagramm weit entfernt vom Existenzbereich der ternären Verbindungen $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ und $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ liegt. Für das Monophosphid CeP sind Daten zur Standardentropie und zur Funktion der Wärmekapazität bekannt [149], für das Diphosphid wurden diese Daten gemäß der Regel von *Neumann* und *Kopp* aus der Summe dieser Werte für $\text{CeP}_{(s)}$ und roten Phosphor berechnet. Die Bildungsenthalpien von $\text{CeP}_{(s)}$ und $\text{CeP}_{2(s)}$ wurden im Vergleich zu den Daten der Uran- und Thoriumphosphide $\text{UP}_{(s)}$, $\text{UP}_{2(s)}$ und $\text{ThP}_{(s)}$ sowie der Nitride $\text{CeN}_{(s)}$, $\text{UN}_{(s)}$ und $\text{ThN}_{(s)}$ abgeschätzt. Der Vergleich zu den Uran- und Thoriumphosphiden ist sinnvoll, da Entropie und C_p -Funktion von $\text{CeP}_{(s)}$ ähnliche Werte wie die von $\text{UP}_{(s)}$ und $\text{ThP}_{(s)}$ aufweisen ($S_{298}^0(\text{UP}_{(s)}) = 78,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{UP}_{(s)}) = (57,4 - 5,8 \cdot 10^{-3}T - 0,5 \cdot 10^6 T^{-2}) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [114], $S_{298}^0(\text{ThP}_{(s)}) = 71,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{ThP}_{(s)}) = (54,1 + 5,4 \cdot 10^{-3}T - 0,9 \cdot 10^6 T^{-2}) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [114]). Da alle drei Monophosphide im Natriumchlorid-Typ kristallisieren [169, 189, 191], sollten sich auch die Bildungsenthalpien der Monophosphide ähneln. Die Bildungsenthalpie des Cernitrids $\text{CeN}_{(s)}$ liegt mit

$\Delta_B H_{298}^0(\text{CeN}) = -326,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114] zwischen der von $\text{UN}_{(\text{s})}$ mit $\Delta_B H_{298}^0(\text{UN}) = -290,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114] und der von $\text{ThN}_{(\text{s})}$ mit $\Delta_B H_{298}^0(\text{ThN}) = -378,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114]. So wurde auch die Bildungsenthalpie von $\text{CeP}_{(\text{s})}$ mit $\Delta_B H_{298}^0(\text{CeP}) = -293,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ als zwischen denen von $\text{UP}_{(\text{s})}$ ($\Delta_B H_{298}^0(\text{UP}) = -268,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114]) und $\text{ThP}_{(\text{s})}$ ($\Delta_B H_{298}^0(\text{ThP}) = -348,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114]) liegend abgeschätzt. Die Bildungsenthalpie von $\text{CeP}_{2(\text{s})}$ wurde zunächst $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedriger als die des $\text{UP}_{2(\text{s})}$ mit $\Delta_B H_{298}^0(\text{UP}_2) = -305,001 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114] gewählt, um die gleiche Differenz wie zwischen $\Delta_B H_{298}^0(\text{CeP})$ und $\Delta_B H_{298}^0(\text{UP})$ zu erhalten. Sie wurde während der Modellierung auf $\Delta_B H_{298}^0(\text{CeP}_2) = -326,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angepasst, um den Beginn der thermischen Zersetzung von $\text{CeP}_{2(\text{s})}$, der mittels Thermogravimetriemessungen auf etwa 720°C bestimmt wurde (vgl. Anhang 7.4), korrekt wiedergeben zu können. Da das Phasendiagramm des binären Systems Ce/P nicht bekannt ist, erfolgte keine weitere Überprüfung der abgeschätzten Daten durch Modellierung des Phasendiagramms.

3.4.3 Thermodynamische Modellierung des binären Systems Ce/Te

Im System Ce/Te sind zahlreiche binäre Verbindungen bekannt. Da jedoch nur thermodynamische Daten des Monotellurids $\text{CeTe}_{(\text{s})}$ experimentell durch Dampfdruckstudien mittels Knudsen-Effusion-Massenspektrometrie bestimmt wurden [192] und sich zudem bei *Mills* [135] abgeschätzte Daten für $\text{Ce}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ finden, erfolgte zur Bestimmung der Daten der weiteren Phasen hier eine Modellierung des binären Phasendiagramms Ce/Te im Programm Chemsage [140]. Als Grundlage diente das von *Massalski* präsentierte Phasendiagramm [193], in dem neben den Elementen die Phasen $\text{CeTe}_{(\text{s})}$, $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_{4(\text{s})}$, $\text{Ce}_4\text{Te}_{7(\text{s})}$, $\text{CeTe}_{2(\text{s})}$, $\text{Ce}_2\text{Te}_{5(\text{s})}$ und $\text{CeTe}_{3(\text{s})}$ verzeichnet sind. Es sind noch weitere Telluride wie $\text{CeTe}_{1,9(\text{s})}$ [194] und $\text{CeTe}_{1,82(\text{s})}$ [195] bekannt, diese konnten jedoch auf Grund vollständig fehlender thermischer und thermodynamischer Daten nicht in der Berechnung des Zustandsdiagramms berücksichtigt werden. In der Modellierung wurden die thermodynamischen Daten der festen Phasen sowie der flüssigen Phase so angepasst, dass die im Phasendiagramm vermerkten Schmelzpunkte und Peritektika korrekt wiedergegeben wurden. Zur Vereinfachung wurden die Phasenbreiten des $\text{CeTe}_{2(\text{s})}$ und des $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_{4(\text{s})}$ nicht berücksichtigt, für diese Phasen wurden die oberen Phasengrenzen $\text{CeTe}_{2(\text{s})}$ und $\text{Ce}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ eingesetzt. Die thermodynamischen Daten der beiden Elemente Cer und Tellur sowie von $\text{CeTe}_{(\text{s})}$ wurden aus der Literatur übernommen und als Ausgangspunkt der Modellierung verwendet. Die C_p -Funktion sowie die Entropie der weiteren Telluride wurden basierend auf der Neumann-Kopp'schen Regel [vgl. 139] aus der Summe der Daten von $\text{CeTe}_{(\text{s})}$ und $\text{Te}_{(\text{s})}$ berechnet, die Bildungsenthalpien aller Phasen wurde schrittweise abgesenkt, bis der experimentell bestimmte Schmelzpunkt in der

Rechnung wiedergegeben wurde. Teilweise wurden anschließend sowohl Bildungsenthalpie als auch Entropie so variiert, dass die freie Enthalpie am Schmelzpunkt gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung konstant blieb, aber eventuelle Temperatureinflüsse auf die Stabilität der Verbindungen — wie etwa beim $\text{Ce}_2\text{Te}_{5(s)}$, das bei einer Temperatur von 880 K eutektoid gebildet wird — modelliert werden konnten. Die freie Enthalpie der flüssigen Phase setzt sich gemäß Gleichung (3.4) aus der freien Enthalpie der Randphasen, also hier flüssigem Cer bzw. flüssigem Tellur, der freien Mischungsenthalpie einer idealen Lösung sowie der freien Exzessenthalpie ΔG_{ex} zusammen. Diese wurde mittels eines Redlich-Kister-Polynoms [vgl. 196] unter Verwendung dreier Koeffizienten L_{ij} , wie in Gleichung (3.4) definiert, angepasst. Abbildung 3.21 zeigt das modellierte Phasendiagramm im Vergleich zu dem in der Literatur [193] veröffentlichten. Es gelang nicht, die im Phasendiagramm des Systems Ce/Te auftretenden Eutektika korrekt anzupassen. Besonders das auffallende, in dieser Art selten beobachtete Eutektikum zwischen den dystektisch schmelzenden Phasen $\text{CeTe}_{(s)}$ und $\text{Ce}_2\text{Te}_{3(s)}$ konnte auch durch Optimierung der Daten der flüssigen Phase nicht erhalten werden. Es ist zu erwarten, dass sich $\text{Ce}_2\text{Te}_{3(s)}$ peritektisch wie alle weiteren tellurreicheren Verbindungen zersetzt. Die Temperaturen der Peritektika und der Schmelzpunkte von Cer, Tellur und $\text{CeTe}_{(s)}$ sowie der Phasenumwandlung des festen Cers konnten korrekt modelliert werden, so dass der erhaltene Datensatz das Verhältnis der thermodynamischen Stabilität der binären Telluride korrekt wiedergibt, in sich also konsistent ist und eine gute Grundlage zur Modellierung des ternären Systems Ce/P/Te darstellt.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{M(l)}} &= x \cdot \Delta G(\text{Ce}_{(l)}) + (1-x) \cdot \Delta G(\text{Te}_{(l)}) + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + \Delta G_{\text{ex(l)}} \\
 \Delta G_{\text{ex(l)}}(x, T) &= x \cdot (1-x) \cdot \left[L_{ij}^0 + L_{ij}^1 \cdot (2x-1) + L_{ij}^2 \cdot (2x-1)^2 \right] \\
 L_{ij}^0 &= (-197817 - 53,4569 \cdot T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 L_{ij}^1 &= (33687,7 - 5,43027 \cdot T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 L_{ij}^2 &= (0,74992 - 1,96303 \cdot T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

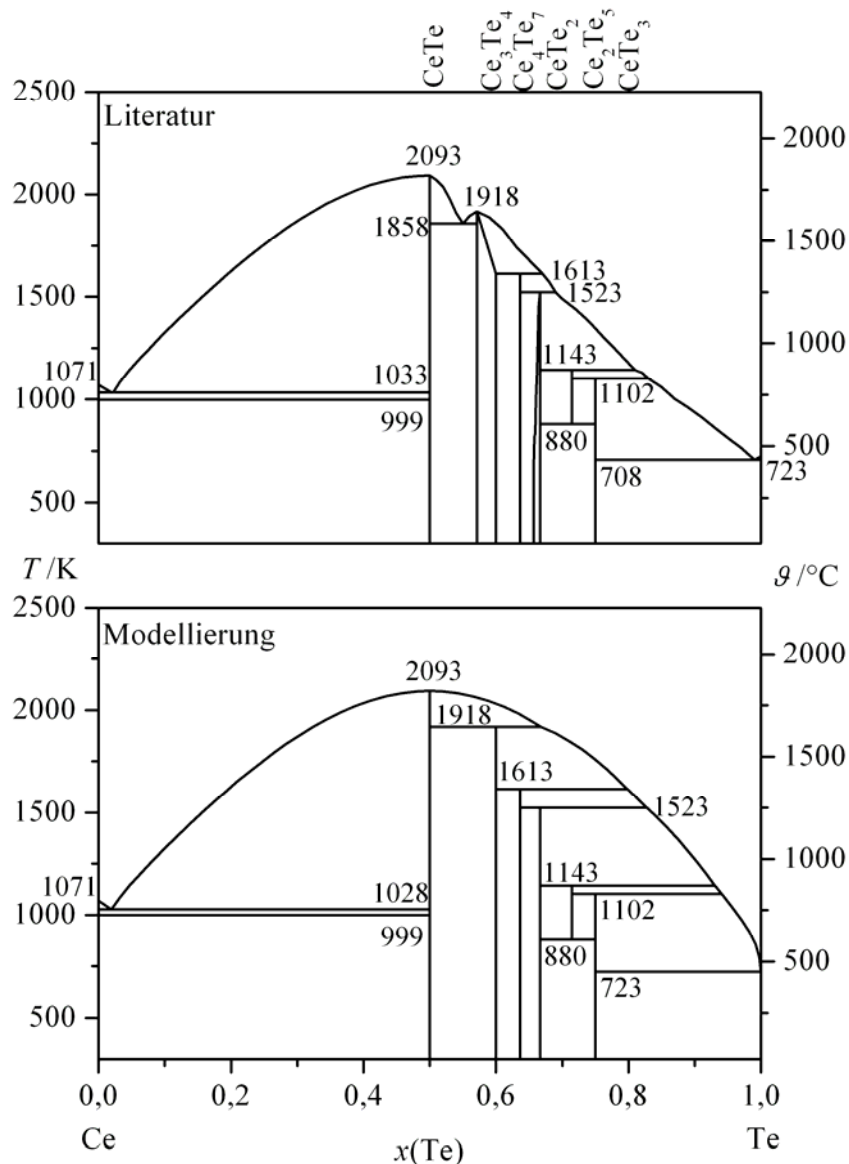
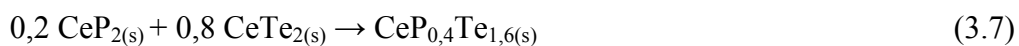


Abbildung 3.21: Aus der Literatur [193] entnommenes (oben) sowie aus der Modellierung mit Chemsage [140] erhaltenes Phasendiagramm (unten) des binären Systems Ce/Te.

3.4.4 Thermodynamische Modellierung des ternären Systems Ce/P/Te

Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte im ternären System Ce/P/Te wurden mit dem Programm Tragmin [132] modelliert. Dazu wurden die thermodynamischen Daten der binären Phosphide und Telluride aus den zuvor beschriebenen Abschätzungen und Modellierungen übernommen. Die Verbindung $\text{Ce}_2\text{Te}_{5(s)}$ wurde in der Modellierung nicht berücksichtigt, da die Zahl der kondensierten Phasen im Programm Tragmin eingeschränkt ist und diese Verbindung nur in dem schmalen Temperaturbereich zwischen 880 und 1143 K stabil ist. Zunächst wurden zwei ternäre Phasen in den Datensatz integriert: $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}$ als phosphorreiche Phasengrenze der Verbindung $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ sowie $\text{CeP}_{1,1}\text{Te}_{0,9(s)}$ als phosphor-

reiche Variante der Verbindung $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$. Nachdem die thermodynamischen Daten dieser beiden Phasen soweit angepasst wurden, dass beide im ternären System Ce/P/Te existieren, wurde zusätzlich eine Phase der Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$ als Vertreter der tellurreichen Variante von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ eingeführt. Diese Zusammensetzung wurde als Repräsentant der Probe gewählt, deren Gesamtdruck experimentell bestimmt wurde. So war es möglich, den gemessenen Druck direkt mit den Ergebnissen der Modellierung zu vergleichen. Da nach Einführung der dritten ternären Phase die mögliche Gesamtzahl kondensierter Phasen überschritten war, wurde in der abschließenden Modellierung das Cerdiphosphid $\text{CeP}_{2(s)}$ nicht mehr berücksichtigt. Alle drei ternären Phasen wurden als diskrete Verbindungen ohne Phasenbreite modelliert, um die Anzahl unbekannter Daten und Zusammensetzungsparameter gering zu halten. Die Standardentropien und C_p -Funktionen der drei Phasen wurden gemäß der Regel von *Neumann* und *Kopp* [vgl. 139] aus der Summe dieser Daten binärer Randphasen berechnet, im Falle des $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}$ aus $\text{Ce}_2\text{Te}_3(s)$ und $\text{CeP}_{(s)}$ andernfalls aus $\text{CeP}_{2(s)}$ und $\text{CeTe}_{2(s)}$ wie in den Gleichungen (3.5 – 3.7) formuliert. Die Werte der Bildungsenthalpien der drei Verbindungen wurden während der Modellierung so angepasst, dass $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}$ über den gesamten betrachteten Temperaturbereich von 473 bis 1273 K stabil ist, der berechnete Zersetzungsdruck von $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$ dem gemessenen entspricht und $\text{CeP}_{1,1}\text{Te}_{0,9(s)}$ im gleichen Temperaturbereich wie $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$, das heißt bis etwa 800 K, existiert.



Als Ergebnis der durchgeführten Modellierung wurde das in Abbildung 3.23 gezeigte ternäre Phasendiagramm erhalten. Es zeigt die Koexistenz von $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$ zu $\text{CeTe}_{2(s)}$ und $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}$. Die Modellierung bestätigt, dass sich $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$ unter Phosphorabgabe zersetzt, da $\text{P}_{4(g)}$ den höchsten Partialdruck über $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$ aufweist. Alle anderen Gasphasenspezies haben einen mehrere Größenordnungen niedrigeren Partialdruck (Abb. 3.22). Die Zersetzung erfolgt damit entlang des gestrichelten Pfeils in Abbildung 3.23; jeder Schnitt dieses Pfeils mit einer Koexistenzlinie entspricht einem Zersetzungsgleichgewicht. Im ersten Schritt werden $\text{CeTe}_{2(s)}$ und $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}$ gebildet (Gleichung 3.8). Anschließend bilden diese beiden Spezies unter weiterer Phosphorabgabe $\text{Ce}_4\text{Te}_{7(s)}$ (Gleichung 3.9) und schließlich $\text{Ce}_2\text{Te}_{3(s)}$ (Gleichung 3.10). Damit ist der Phosphor vollständig in die Gasphase übergegangen, man befindet sich auf dem binären Schnitt Ce/Te zwischen $\text{Ce}_4\text{Te}_{7(s)}$ und $\text{Ce}_2\text{Te}_{3(s)}$. Die weitere

Zersetzung sollte unter Tellur-Abgabe in Richtung elementaren Cers als Bodenkörper verlaufen. Ein Nachweis dieses Zersetzungsmechanismus mittels Thermogravimetrie gelang nicht, da es bei allen durchgeführten thermogravimetrischen Messungen trotz Durchführung unter Argon 5.0 zu einer geringfügigen Sauerstoffaufnahme der Proben kam und so die Auswertung der Masseänderungen nicht möglich war.

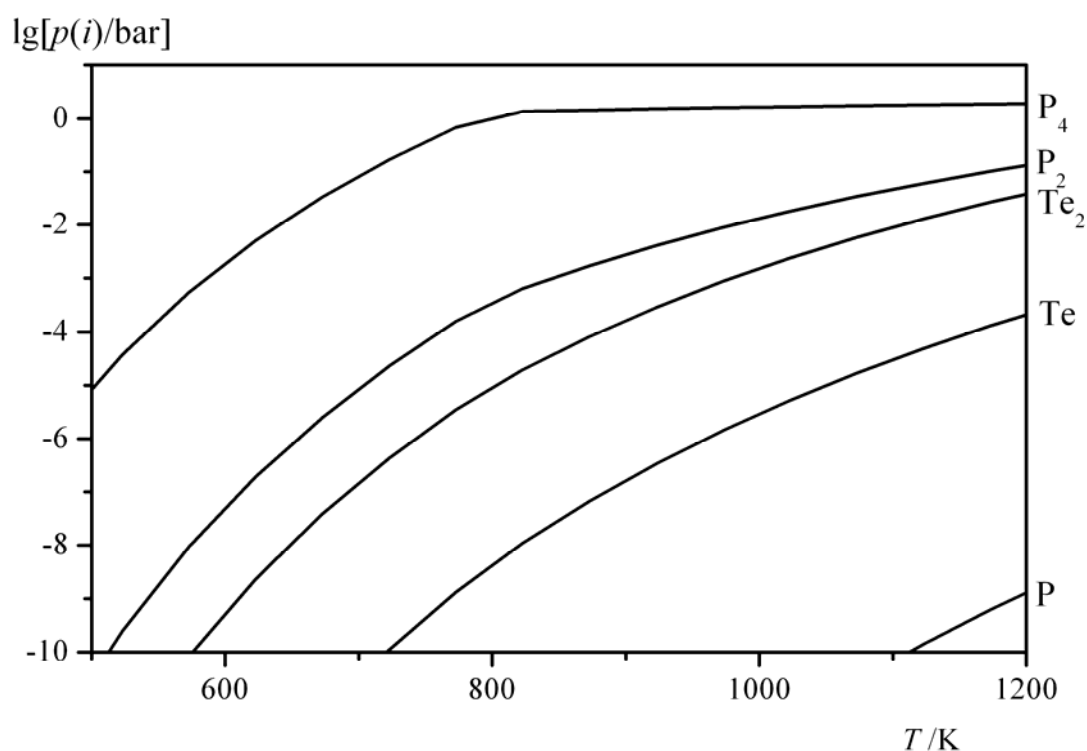
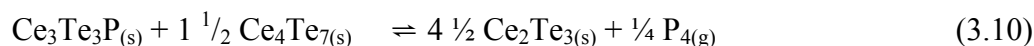
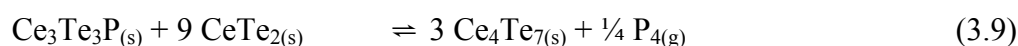
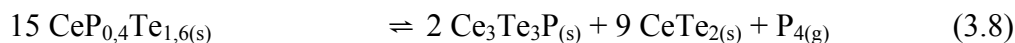
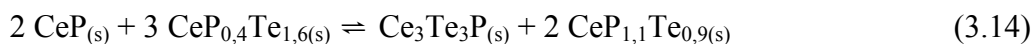


Abbildung 3.22: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über dem Koexistenzgebiet $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}/\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}/\text{CeTe}_{2(s)}$. Das Abknicken des Phosphordrucks bei 800 K weist auf die vollständige Zersetzung von $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$ hin.

sich auch, dass im Rückstand der Gesamtdruckmessung eine Phase gefunden wurde, deren Beugungsbild ähnlich dem von $\text{CeTe}_{2(s)}$ ist. $\text{CeTe}_{1,9(s)}$ zeigt auf Grund sehr ähnlicher Kristallstruktur [194] fast dasselbe Beugungsbild.



Die Modellierung belegt weiterhin die Koexistenz von $\text{CeP}_{1,1}\text{Te}_{0,9(s)}$ zu $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}$ und $\text{CeP}_{(s)}$. Die thermische Zersetzung dieser phosphorreichen Variante von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ sollte daher, wie in Gleichung (3.13) formuliert, unter Bildung dieser beiden Phasen ablaufen. Damit wäre zwar das Auftreten von $\text{CeP}_{(s)}$ in fast allen Ansätzen zur Synthese dieser Phase zu erklären, nicht jedoch das Vorliegen beider Varianten von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$. Die Lage des Gleichgewichts (3.14), das laut Modellierung auf der rechten Seite liegt, ist abhängig von den thermodynamischen Daten aller drei ternären Phasen, so dass es bei fehlerbehafteten Daten schnell falsch bewertet wird. Die experimentell gefundene Koexistenz von $\text{CeP}_{1,1}\text{Te}_{0,9(s)}$, $\text{CeP}_{0,4}\text{Te}_{1,6(s)}$ und $\text{CeP}_{(s)}$ wird dabei jedoch nicht korrekt widerspiegelt. Mit der Vielzahl der gegebenen Parameter dieses Gleichgewichts scheiterte die Optimierung der Daten. Zur weiteren Modellierung ist es daher unbedingt nötig, weitere thermochemische Eigenschaften aller drei neuen Phasen experimentell zu bestimmen, um weniger Spielraum für die Abschätzung der thermodynamischen Daten zu erhalten.



Der Partialdruck aller Gasphasenspezies über dem Koexistenzgebiet $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(s)}/\text{CeP}_{(s)}/\text{CeTe}_{(s)}$ ist sehr gering, Drücke über 10^{-5} bar werden erst oberhalb von 1000 K erreicht (Abb. 3.24). Daher erfordert die Synthese der Verbindung $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ insofern ein sorgfältig gewähltes Temperaturprogramm, um den Verlust von Phosphor und Tellur aus dem Ausgangsgemenge durch Sublimation zu vermeiden. Die Vermeidung der Zersetzung von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ erfordert keine besondere Berücksichtigung; ist die Verbindung einmal gebildet, zersetzt sie sich nicht mehr merklich. Die Gasphasenabscheidungen von Phosphor außerhalb des Glaskohlenstofftiegels führen zu geringeren Phosphorgehalten im Produkt. Trotz der großen thermischen Stabilität dieser Phase ist es demnach sinnvoll, in kleineren Ampullen zu arbeiten, um so Produkte entsprechend der Einwaage zu erhalten.

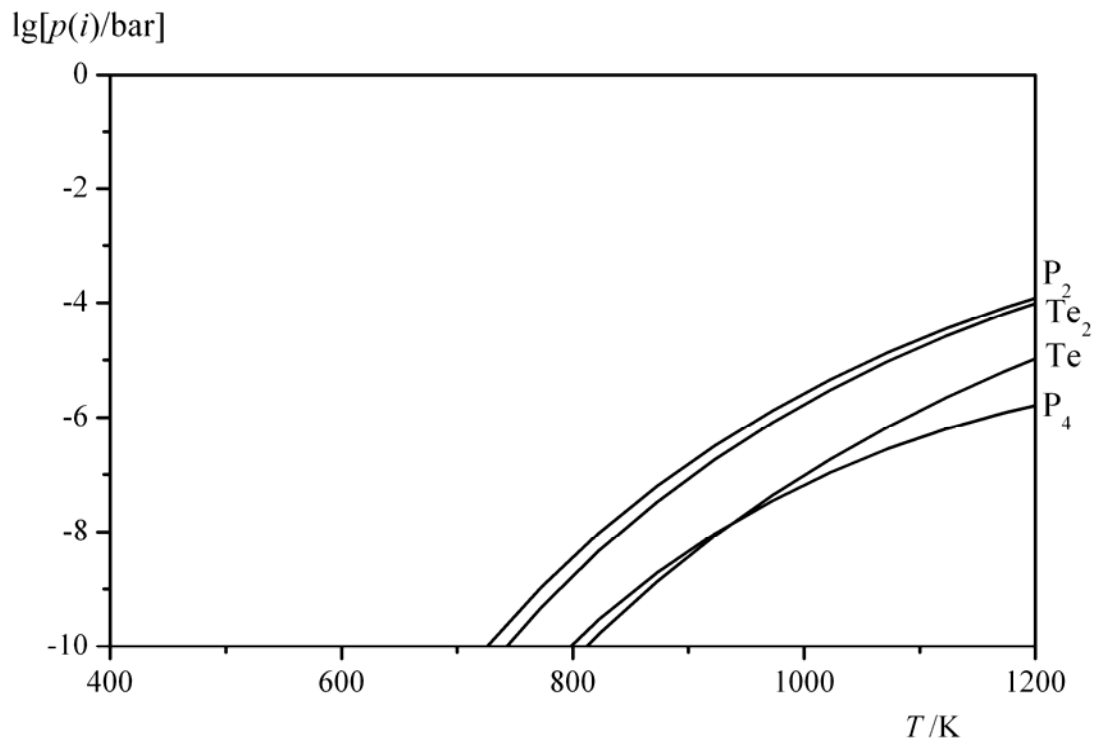


Abbildung 3.24: Mit dem Programm Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über dem Koexistenzgebiet $\text{Ce}_3\text{Te}_3\text{P}_{(\text{s})}/\text{CeTe}_{(\text{s})}/\text{CeP}_{(\text{s})}$.

4 Untersuchungen zum kationischen Clathrat $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

Eine auf Grund ihrer vielversprechenden thermoelektrischen Eigenschaften viel untersuchte Substanzklasse ist die der anorganischen Clathrate. In diesen sind Netzwerke aus vierbindigen Atomen (Si, Ge, Sn) aufgespannt, in deren Hohlräumen meist Alkali- oder Erdalkalimetallionen eingelagert sind, wie in den Verbindungen Si_{46}M_8 ($M = \text{Na}$ [197 – 199], K [200, 201], Rb [201], Ba [202, 203]). Kommt es zum Ladungsausgleich durch Einbau von Elementen der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente, erhält man halbleitende Clathrate mit anionischer Ladung des Gerüsts (z.B. $\text{K}_8[\text{Ga}_8\text{Si}_{38}]$ [204], $\text{Rb}_8[\text{Ga}_8\text{Si}_{38}]$ [205], $\text{Rb}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{38}]$ [205]). Es sind jedoch auch anorganische Clathrate bekannt, die Halogenidionen enthalten. Dabei kommt es zur Ladungsneutralität durch Einbau von Elementen der Gruppe 15 des PSE in ein kationisches Gerüst (z.B. $\text{X}_8[\text{Ge}_{38}\text{Z}_8]$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ [206, 207]) oder im Falle der iodgefüllten Verbindungen durch Disproportionierung des Iods ($\text{I}_8[\text{Ge}_{46-x}\text{I}_x]$, $x = 8/3$ [208]; $\text{I}_8[\text{Si}_{46-x}\text{I}_x]$, $x = 1,5 \pm 0,5$ [209]). Auf Grund der Ähnlichkeit von Iod und Tellur sind zunehmend auch tellurgefüllte Clathrate wie die Verbindungen $\text{Te}_8[\text{Si}_{38}\text{Te}_8]$ [210], $\text{Te}_8[\text{Ge}_{30}\text{P}_{16}]$ [211] und $\text{Si}_{172-x}\text{P}_x\text{Te}_y$ [212] synthetisiert und charakterisiert worden.

Ein weiterer Vertreter dieser tellurgefüllten Clathrate ist die Phase $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ mit der vereinfachten Grenzformel $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$. Sie wurde bei Untersuchungen des Systems Si/P/Te im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhalten. Da die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Verbindung [213] und die Kristallstruktur [214] bereits untersucht wurden, soll hier vor allem auf das Homogenitätsgebiet der Phase eingegangen werden. Insbesondere wird der Einfluss der gewählten Versuchsbedingungen bei der Kristallzucht von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ durch chemischen Transport auf die Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle betrachtet.

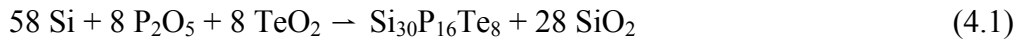
4.1 Synthese und Eigenschaften des Clathrats $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

4.1.1 Möglichkeiten zur Synthese von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

Zur Synthese anorganischer Clathrate werden meist Hochdruckmethoden verwendet [vgl. 215]. Auch *Kishimoto* et al. [213] stellten pulverförmige Proben von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ durch Spark-Plasma-Sintern (SPS) bei Drücken von 40 MPa und Temperaturen von 1123 – 1273 K her. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen zeigt sich jedoch, dass so aufwendige Verfahren zur Herstellung von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ nicht notwendig sind, sondern die Verbindung auch durch klassische Festkörpersynthese aus den Elementen zugänglich ist. Als geeignetes

Temperaturregime stellte sich das Aufheizen innerhalb von 24 h auf 650 °C, das Halten dieser Temperatur für 120 h und anschließendes Abschrecken der Probe heraus.

Auch die Synthese aus den Oxiden $\text{P}_2\text{O}_{5(s)}$ und $\text{TeO}_{2(s)}$ mit elementarem Silicium entsprechend Gleichung (4.1) gelingt bei 900 °C. Da jedoch die direkte Synthese des Clathrats ohne Probleme möglich ist, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.



Die Kristallzucht von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ ist durch chemischen Transport unter Verwendung von $\text{TeCl}_{4(s)}$ möglich, dabei zeigte sich eine Umkehr der Transportrichtung in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur. Bei mittleren Temperaturen von $\vartheta \approx 700$ °C verläuft der Transport von T_1 nach T_2 , also von kalt nach heiß, bei höheren mittleren Temperaturen ($\vartheta \approx 900$ °C) umgekehrt von T_2 nach T_1 , also von heiß nach kalt. Durch den chemischen Transport ergibt sich neben der Kristallzucht auch die Möglichkeit, heterogene Phasengemische (wie das bei der Synthese aus den Oxiden entstehende) zu trennen und so die Verbindung $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ phasenrein innerhalb der Phasenbreite zu erhalten.

4.1.2 Chemischer Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ bei exothermer Auflösungsreaktion

Der exotherme Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, erfolgte im Experiment von 650 nach 730 °C mit einem Gradienten von $\Delta T = 80$ K. Diese Versuchsführung erwies sich als günstig bezüglich der Menge der erhaltenen Kristalle. Mittels einer Transportwaage [131] wurde die Transportrate für diese Bedingungen unter Verwendung von 500 mg des Clathrats (oder einem entsprechenden stöchiometrischen Ausgangsgemenge der drei Elemente) und 20 mg TeCl_4 zu $\Delta m/t = 0,2 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ bestimmt (Abb. 4.1). Auf diese Weise erhält man kleine (Kantenlängen meist < 1 mm), silbern glänzende Kristalle in Form von Oktaederstümpfen und quadratischen Pyramiden, die beim Stehen an Luft dunkel anlaufen und nach einiger Zeit zu Pulvern zerfallen. Daher wurden alle erhaltenen Proben in argon-gefüllten Gloveboxen gehandhabt ($c(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) \leq 0,1 \text{ ppm}$).

Je nach gewählter Ausgangsbodenkörperzusammensetzung kommt es beim Transport in dieser Richtung teilweise zum Cotransport von Silicium in Form metallischer Nadeln oder von Siliciummonophosphid in Form brauner Nadeln. Das belegt, dass $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ mit diesen beiden Phasen in Koexistenz steht.

4.1.3 Chemischer Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ bei endothermer Auflösungsreaktion

Der chemische Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, wurde im Allgemeinen von 900 °C nach 800 °C durchgeführt. Dabei ergibt sich eine Transportrate von $\Delta m/t = 0,9 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$, der Transport in diese Richtung verläuft also merklich schneller als von T_1 nach T_2 (Abb. 4.1). Die so erhaltenen Kristalle haben die gleiche Form und Farbe wie bei entgegengesetzter Transportrichtung, sind aber mit mehreren Millimeter Kantenlänge deutlich größer.

In dieser Transportrichtung zeigt sich teilweise die Abscheidung transparenter weinroter Kristalle in der Ampullenspitze, also am Ort des höchsten real verwirklichten Gradienten. Dabei handelt es sich um Si_2Te_3 . Zudem wurde in manchen Ansätzen das Auftreten metallisch glänzender Tellur-Schmelzkugeln auf der Abscheidungsseite beobachtet.

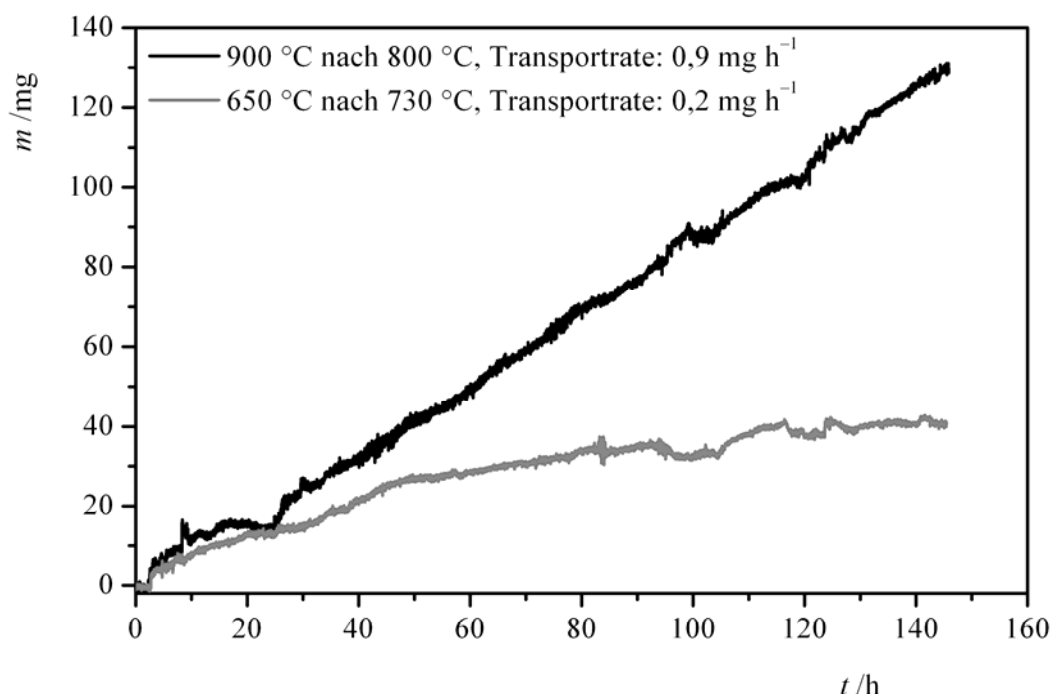


Abbildung 4.1: Mit einer Transportwaage [131] gemessene Transportraten von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ ($x = 8$) für beide Transportrichtungen und die angegebenen Temperaturgradienten.

4.1.4 Untersuchung und Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

An Hand der über chemischen Transport gewonnen Einkristalle erfolgten Strukturuntersuchungen zu $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$. Die Phase kristallisiert in einer Variante des kubischen Typ I Clathrats. Dieses hat die allgemeine Summenformel $M_{46}G_8$, wobei M die gerüstbildenden Atome — oft Si oder Ge — und G die in den gebildeten Hohlräumen befindlichen Gastatome sind [216]. Die 46 Gerüstatome spannen durch Bindungen zu je vier anderen Gerüstatomen ein Netzwerk auf, das sechs große und zwei kleine Hohlräume pro Elementarzelle enthält, die

von den Gastatomen besetzt werden können. Bei den großen Hohlräumen handelt es sich um Tetrakaidekaeder, die aus zwei gegenüberliegenden Sechsecken sowie zwölf Fünfecken aufgebaut sind. Diese Tetrakaidekaeder sind über die Sechseckflächen so miteinander verküpft, dass sich parallele schnittpunktfreie Stränge dieser Polyeder in alle drei Raumrichtungen ergeben. Dazwischen liegen die kleineren Hohlräume, die von Pentagondodekaedern aus den Gerüstatomen gebildet werden, jeweils auf den Ecken und im Zentrum der kubischen Elementarzelle (Abb. 4.2).

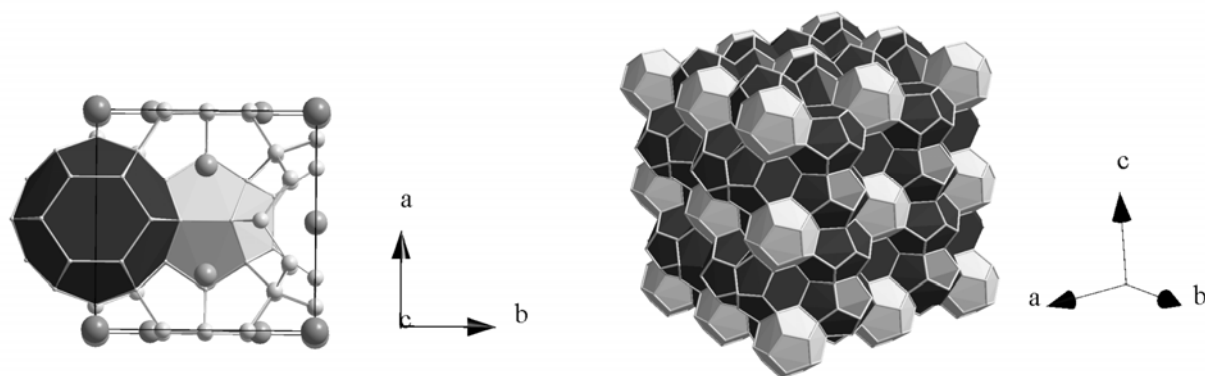


Abbildung 4.2: Allgemeine Darstellung der Kristallstruktur eines Typ I-Clathrats, hellgrau dargestellt sind die gerüstbildenden Atome, dunkelgrau die Gastatome. Links sind in einer Elementarzelle hellgrau das die kleinen Hohlräume begrenzende Polyeder (Pentagondodekaeder) und dunkelgrau das die großen Hohlräume bergrenzende Polyeder (Tetrakaidekaeder) dargestellt; rechts ist in einer $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle die Verknüpfung der Tetrakaidekaeder entlang aller drei Raumrichtungen sowie die Füllung der entstehenden Lücken mit Pentagondodekaedern gezeigt.

Besteht das Gerüst eines Typ-I-Clathrats nur aus Atomen eines Elements entsprechend der Summenformel G_8M_{46} , kristallisiert es in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ (Nr. 224). Bei Aufbau des Gerüsts aus mehr als einem Element gibt es verschiedene Möglichkeiten der Symmetrie: Bei statistischer Verteilung der unterschiedlichen Elemente auf allen kristallographischen Positionen bleibt die Symmetrie erhalten, wie z. B. für die Clathrate $G_8[Ge_{38}Ga_8]$, $G = Rb, Cs$ beschrieben [217, 218]. Sind die verschiedenen gerüstbildenden Elemente geordnet auf verschiedenen Positionen anzufinden, muss es zum Symmetrieabstieg kommen. So kristallisieren die Verbindungen $X_8[Ge_{38}Z_8]$, $X = Cl, Br, I$, $Z = P, As, Sb$, in der azentrischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) [204, 205, 219]. In dieser Raumgruppe wird die 16-zählige Position $16i$ aus $Pm\bar{3}n$ zu den zwei 8-zähligen Positionen $8e$ [220], von denen systematisch eine mit Germanium und die andere mit dem jeweiligen Pnikogen besetzt ist.

Bei der hier untersuchten Verbindung $Si_{46-2x}P_{2x}Te_x$ kommt es zu einer anderen Art der Symmetrierniedrigung. Sowohl bei der Indizierung der Pulverdiffraktogramme (vgl. Abb.

4.3) als auch bei Betrachtung der am Einkristalldiffraktometer aufgenommenen Datensätze erkennt man Reflexe, die die Reflexbedingung $l = 2n$ in der Zone hhl nicht erfüllen. Damit ist die n -Gleitung, die in den Raumgruppen $Pm\bar{3}n$ und $P\bar{4}3n$ enthalten ist, in dieser Phase nicht vorhanden. Der Symmetrieabstieg erfolgte in die Raumgruppe $Pm\bar{3}$ (Nr. 200), alle hier vorgestellten Strukturverfeinerungen zur Aufklärung der Phasenbreite wurden in dieser Raumgruppe durchgeführt.

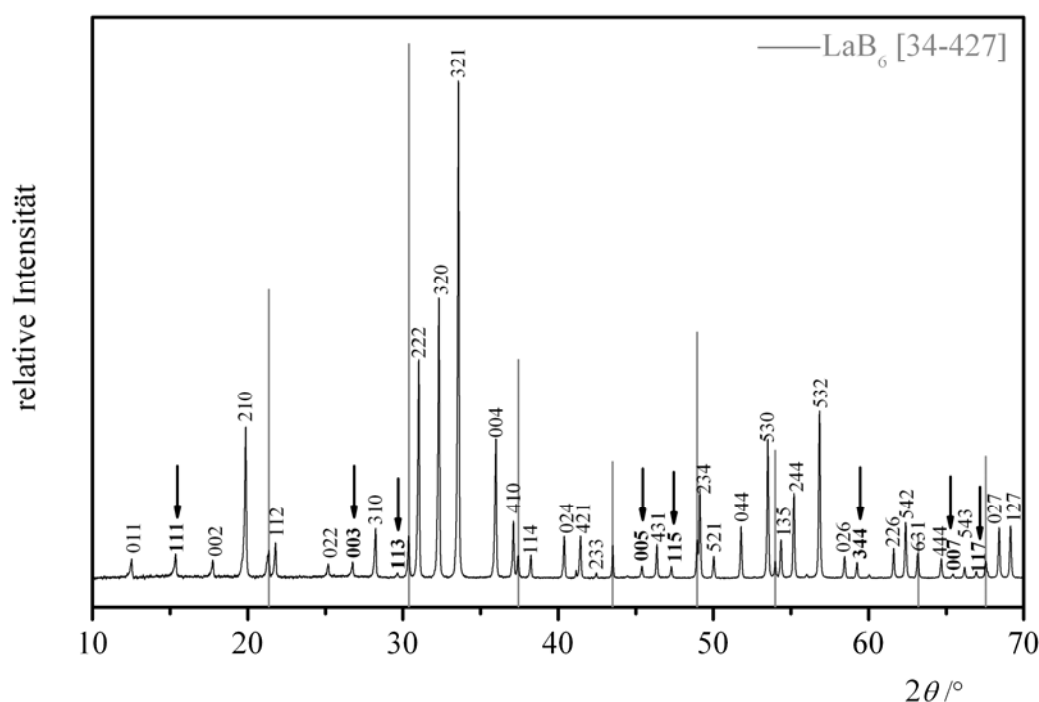


Abbildung 4.3: Pulverdiffraktogramm einer Probe von $Si_{46-2x}P_{2x}Te_x$, die fettgedruckten und mit Pfeilen gekennzeichneten *Miller'schen* Indizes markieren die Reflexe, die die Reflexbedingung $l = 2n$ in der Zone hhl nicht erfüllen, die in der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ gilt.

Der Wegfall der n -Gleitspiegelebene im $Si_{46-2x}P_{2x}Te_x$ liegt in einer partiellen Unterbesetzung der mit Tellur gefüllten, pentagondodekaedrischen Hohlräume begründet. Die zwei pro Formeleinheit verfügbaren Plätze inmitten dieser Polyeder sind in der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ symmetrieäquivalent (Wyckoff-Lage $2a$) [220]. In der Raumgruppe $Pm\bar{3}$ werden daraus zwei unabhängige Lagen ($1a$ und $1b$), die in der Verbindung $Si_{46-2x}P_{2x}Te_x$ zu unterschiedlichen Anteilen mit Tellur besetzt sind. So ergibt sich etwa für Verbindungen mit $x \approx 7$ annähernd eine Vollbesetzung für Position $1a$, während Position $1b$ nahezu unbesetzt ist [vgl. 214]. Gekoppelt ist diese Segregation der Tellurleerstellen an die Ausordnung von Silicium- und Phosphoratomen im Gerüstnetzwerk. Durch den Symmetrieabstieg von $Pm\bar{3}n$ nach $Pm\bar{3}$ kommt es wiederum zu einer Aufteilung der 16-zähligen Lage ($16i$) auf zwei 8-zählige Wyckofflagen ($8i$, Koordinaten: $x\ x\ x$), von denen eine am Aufbau des Pentagon-

dodekaeders um $1a$ beteiligt ist und die andere an dem um $1b$. Dabei zeigt sich, dass die Position in Nachbarschaft zur geringer besetzten Tellurposition $1b$ nur mit Phosphor besetzt ist ($x \approx 0,31$), während die andere Position in Nachbarschaft zur stärker besetzten Tellurposition $1a$ entweder nur mit Silicium oder gemischt mit Silicium und Phosphor besetzt ist ($x \approx 0,18$) [214]. Dies lässt sich als partieller lokaler Ladungsausgleich verstehen, indem sich die beiden Elemente mit negativer Partialladung, Tellur und Phosphor, ausweichen.

Die durchgeführten Datensammlungen erfolgten an einem Bildplatten-Einkristalldiffraktometer (Stoe IPDS-II) bis zu Beugungswinkeln von $2\theta \approx 70^\circ$, um die Besetzung der Tellurpositionen mit hoher Genauigkeit bestimmen zu können. Um die Besetzung beider Positionen innerhalb der kleinen Hohlräume vergleichbar zu halten, wurden die thermischen Auslenkungsparameter der Telluratome auf diesen Positionen gleich gesetzt. Nach Bestimmung des Tellurgehalts wurden die weiteren kristallographischen Positionen Silicium und Phosphor bzw. einer Mischbesetzung dieser beiden Elemente zugeordnet. Da der erreichte Beugungswinkel nicht ausreicht, um zuverlässig zwischen Silicium- und Phosphor-Atomen zu unterscheiden, wurden für diese Elemente zunächst dieselben kristallographischen Positionen wie in [214] beschrieben verwendet. Zeigte sich dabei auf den in [214] mit Mischbesetzungen verfeinerten Positionen Vollbesetzung mit Phosphor oder Silicium, wurde die Mischbesetzung aufgehoben. Auf den danach weiterhin mischbesetzten Lagen wurden die Besetzungsfaktoren so gewählt, dass man schließlich innerhalb der erzielten Genauigkeit doppelt so viel Phosphor wie Tellur gemäß der Formel $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ in der Elementarzelle erhielt. Dieses Vorgehen hatte auf Grund der ähnlichen Atomformfaktoren von Silicium und Phosphor kaum Einfluss auf die Güte der Verfeinerung und wurde zum Zweck der Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei allen Strukturverfeinerungen gleichermaßen angewandt.

Wie auch von *Zaikina* et al. [214] gefunden, zeigt sich bei den hier untersuchten Einkristallen eine systematische Verzwillingung gemäß des Zwillingsgesetzes $(010; 100; 00\bar{1})$, die Anteile beider Individuen sind meist nahe 50 %. Diese systematische Verzwillingung erklärt sich leicht durch die Segregation der Tellurfehlstellen innerhalb der pentagondodekaedrischen Hohlräume, die sich in den beiden Individuen zueinander entgegengesetzt verhält. Die genauen Messbedingungen, Details zur Strukturlösung und -verfeinerung sowie die Besetzungsparameter der einzelnen Wyckoffpositionen finden sich im Anhang 7.6, Tabellen 7.21-7.34.

4.1.5 Magnetische Suszeptibilität von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

An Pulvern aus gemörsterten Kristallen der nominellen Zusammensetzung $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ wurde im Temperaturbereich von 1,8 bis 400 K und bei äußeren Magnetfeldern von 0,001 bis 7 T die magnetische Suszeptibilität gemessen.

Die Messung zeigt schwach temperaturabhängigen und feldunabhängigen Diamagnetismus für das Clathrat (Abb. 4.4). Das Ansteigen der Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen weist auf das Vorhandensein von Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung hin; da es keine feldabhängige Änderung der Suszeptibilität gibt, sind keine ferromagnetischen Anteile enthalten.

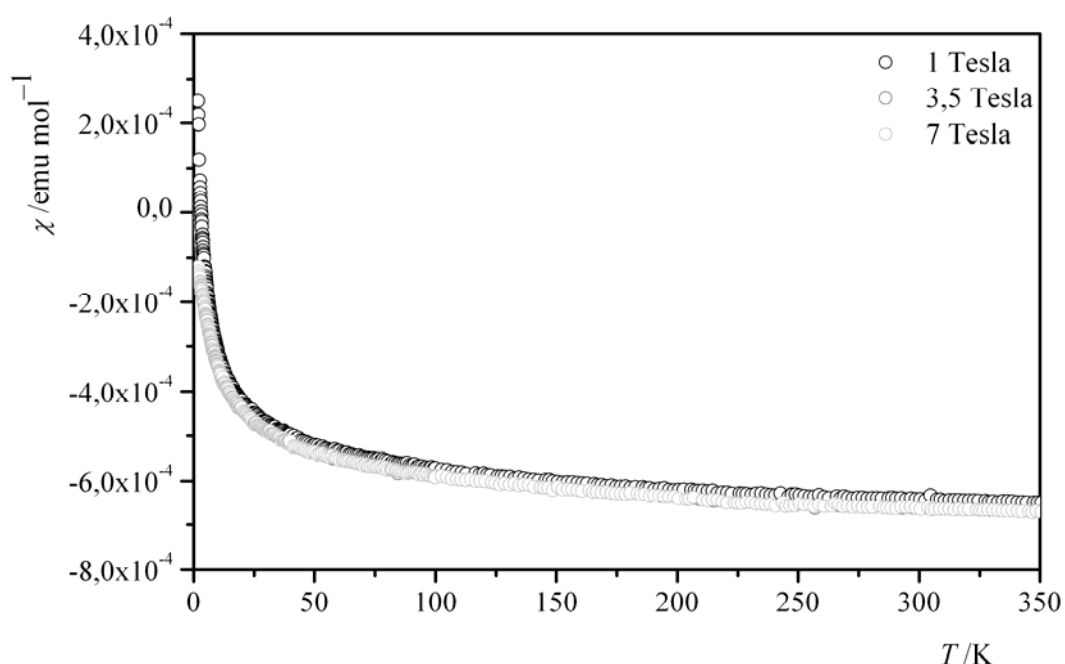


Abbildung 4.4: Magnetische Suszeptibilität einer Probe von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$, gemessen an zum Pulver zermörsterten Kristallen. Die Messung zeigt feldunabhängigen Diamagnetismus überlagert vom paramagnetischen Verhalten einer in Spuren vorhandenen Verunreinigung.

Die Suszeptibilität von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ bei 300 K beträgt $\chi = -660 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Summe der diamagnetischen Inkremente berechnet aus $\chi_{\text{dia}}(\text{Si}^{4+}) = -1 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\chi_{\text{dia}}(\text{P}^{3+}) = -4 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\chi_{\text{dia}}(\text{Te}^{2-}) = -70 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ [158] beträgt $\chi_{\text{dia}}(\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8) = -(30 \cdot 1 + 4 \cdot 16 + 70 \cdot 8) \cdot 10^{-6} = -654 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Auch wenn die für die Berechnung angenommenen Oxidationsstufen für Silicium und Phosphor für diese Verbindung nicht zutreffen, ergeben sich nahezu übereinstimmende Werte für Messung und Berechnung. Damit zeigt sich, dass der Diamagnetismus des Clathrats $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ vor allem vom Tellurid-Anion bestimmt ist und Tellur in der Oxidationsstufe -2 vorliegt.

4.1.6 Elektrische Leitfähigkeit von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ sollte an ausgewählten Einkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung gemessen werden. Dabei ergab sich jedoch schon beim Kontaktieren der Kristalle bei Raumtemperatur ein so großer elektrischer Widerstand, dass die Durchführung einer temperaturabhängigen Messung nicht möglich war. Daraus lässt sich übereinstimmend mit den Ergebnissen der Messung der magnetischen Suszeptibilität schließen, dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Verbindung $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ um einen Halbleiter mit vergleichsweise großer Bandlücke handelt.

4.2 Untersuchungen zur Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

4.2.1 Grundsätzliche Überlegungen zur ausgebildeten Phasenbreite

Geht man davon aus, dass in $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ nur die kleinen pentagondodekaedrischen Hohlräume (Wyckoff-Lagen $1a$ und $1b$ in $Pm\bar{3}$) mit Tellur teilbesetzt sind und die großen Hohlräume (Wyckoff-Lage $6g$ in $Pm\bar{3}$) immer vollbesetzt sind, ergeben sich die Grenzen der Phasenbreite zu $6 \leq x \leq 8$.

Gemäß den physikalischen Messungen handelt es sich bei $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ um einen Halbleiter mit großer Bandlücke. Damit sind die Elektronen in dieser Phase vollständig lokalisiert. Sie lässt sich daher mit dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept [105, 106] beschreiben: Das vierbindige Silicium im Gerüst des Clathrats ist ungeladen. Phosphor muss dahingegen einfach positiv geladen sein, um vier Bindungen innerhalb des Gerüsts auszubilden. Beachtet man nun noch die zweifach negative Ladung der Tellurid-Ionen in den Hohlräumen, erhält man Ladungsneutralität genau dann, wenn doppelt so viele Phosphoratome im Clathrat-Gerüst enthalten sind wie Tellur-Atome in den Hohlräumen. Die Differenz zu den insgesamt 46 gerüstbildenden Atomen pro Formeleinheit bildet Silicium. Auf diese Weise erhält man die bereits verwendete Summenformel $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ mit $6 \leq x \leq 8$. Die so formulierte Summenformel wird hier verwendet, obwohl sich bei genaueren Untersuchungen der Kristallstruktur [214] auch Beispiele von zusätzlichem Phosphorunterschuss gemäß der Formel $\text{Si}_{46-2x+\delta}\text{P}_{2x-\delta}\text{Te}_x$ fanden.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn die Partialladungen der drei Elemente gemäß ihrer Elektronegativität betrachtet werden. Da Silicium eine niedrigere Elektronegativität als Phosphor hat [156], liegt in einer Si-P-Bindung die positive Partialladung am Siliciumatom. Bei Aufbrechen dieser Bindung würden demnach die Bindungselektronen am Phosphoratom verbleiben, so dass es neben drei Bindungen im Gerüst ein freies Elektronenpaar aufwies und ungeladen bliebe. Das Siliciumatom dahingegen trägt in diesem Fall die positive Ladung,

womit die vollständige Lokalisierung der Elektronen genauso gewahrt ist wie bei der Betrachtung über das Zintl-Klemm-Bussmann-Konzept. Jedoch ist es auch denkbar, dass zwei benachbarte Siliciumatome durch Tellur oxidiert werden. Sie weisen dann jeweils nur drei Bindungen im Gerüst und eine positive Ladung auf. Auch damit bleiben die Lokalisierung aller Elektronen und das diamagnetische Verhalten der Verbindung erhalten. Über dieses Modell kann der gefundene Phosphorunterschuss erklärt werden.

Bei den folgenden Betrachtungen wurde dennoch die über das Zintl-Klemm-Bussmann-Konzept erhaltene Summenformel $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ verwendet, da sie eine greifbare Basis insbesondere für die thermodynamischen Modellierungen bildet. Zudem bestätigen die durchgeführten WDX-Messungen (vgl. Abschnitt 4.2.4) für die meisten Proben das Verhältnis $\text{P} : \text{Te} = 2 : 1$ und auch die von *Zaikina* et. al [214] gefundenen Abweichungen von dieser Formel sind relativ gering.

4.2.2 Untersuchungen der Phasenbreite mittels Transportexperimenten

Um die Grenzen der Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ aufzuzeigen, wurden Transportexperimente mit variabler Ausgangsbodenkörperzusammensetzung in beiden möglichen Transportrichtungen durchgeführt. Da zunächst die Annahme bestand, dass lediglich das Verhältnis von Silicium zu Phosphor innerhalb der Phasenbreite variiert, wurden die Untersuchungen zuerst mit der Einwaage von je acht Äquivalenten Tellur pro Formeleinheit und der Variation von Silicium und Phosphor zwischen $\text{Si} : \text{P} = 29 : 15$ und $\text{Si} : \text{P} = 40 : 6$ durchgeführt. Die Summe aus Phosphor und Silicium ergab immer 46 Äquivalente pro Formeleinheit gemäß der Formulierung $\text{Si}_{46-y}\text{P}_y\text{Te}_8$. Da bei diesen Versuchen die Ausgangszusammensetzung nicht der wirklichen Zusammensetzung der Phase entspricht, befindet man sich gemäß der Phasenregel im Koexistenzgebiet von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ und Tellur. Zu einem späterem Zeitpunkt erfolgten dann die Experimente mit Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen entsprechend der Formel $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ im Gebiet zwischen $x = 8$ und $x = 5$, wodurch phasenreine Proben gewonnen werden konnten.

Die erhaltenen Kristalle wurden gemörsert, die homogenisierten Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und die Gitterparameter der erhaltenen Clathratphasen aus den Diffraktogrammen bestimmt. Diese Bestimmung erfolgte unter Verwendung von LaB_6 ($Pm\bar{3}m$, $a = 4,15692 \text{ \AA}$) als internem Standard mit dem Programm WinCSD [221]. Zum Vergleich der Gitterparameter verschiedener Proben wurden die Ergebnisse der Bestimmung für zwölf Reflexe, die in allen Diffraktogrammen enthalten waren, verwendet. Ansonsten erfolgte die Bestimmung der Gitterparameter unter Berück-

sichtigung aller Reflexe, deren Abweichung vom theoretisch berechneten Wert kleiner als $\Delta(2\theta) = 0,4^\circ$ war.

Beim Vergleich der Gitterparameter der für unterschiedliche Ausgangszusammensetzungen in beiden Transportrichtungen erhaltenen Kristalle zeigen sich mehrere Trends:

- Bei unterschiedlichen Proben gleicher Startzusammensetzung kommt es in den erhaltenen Kristallen zu deutlichen Unterschieden im Gitterparameter a .
- Für den exothermen Transport von 650 nach 730 °C sind die Gitterparameter der erhaltenen Kristalle jeweils größer als die des Clathrats im verbleibenden Bodenkörper, was zeigt, dass beim chemischen Transport die Zusammensetzungen von erhaltenen Kristallen und Bodenkörper voneinander abweichen.
- Beim exothermen Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, wurden für Ausgangsgemenge mit höherem Siliciumgehalt als 32 Äquivalenten pro Formeleinheit keine Kristalle des Clathrats, sondern nur reines Silicium erhalten.
- Die Gitterparameter der Kristalle für gleiche Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen sind beim Transport von T_2 nach T_1 ($T_2 = 1173$ K, $T_1 = 1073$ K) kleiner als beim Transport von T_1 nach T_2 ($T_1 = 923$ K, $T_2 = 1023$ K).
- Beim Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, werden für jede Ausgangszusammensetzung Kristalle in der Senke erhalten. Sie decken einen breiten Bereich von Gitterparametern zwischen $a = 9,9664(2)$ Å und $a = 9,9880(2)$ Å ab. Dabei ergibt sich das typische Bild für das vollständige Durchlaufen einer Phasenbreite (Abb. 4.5).

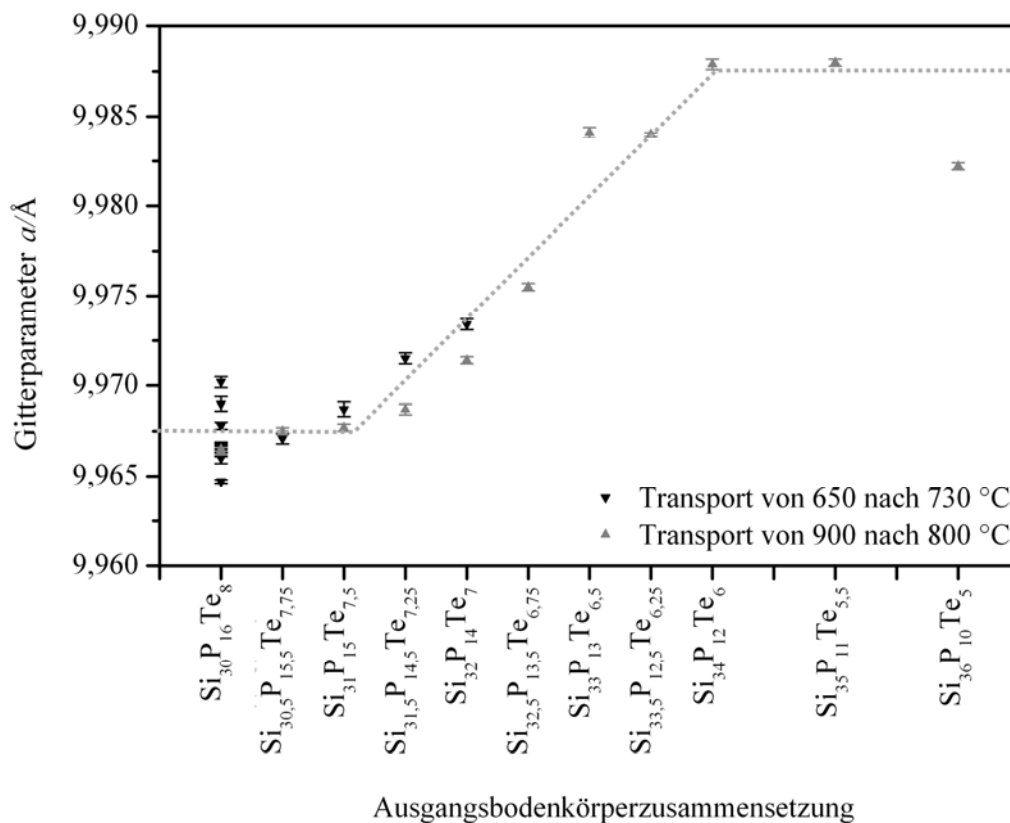


Abbildung 4.5: Abhängigkeit des Gitterparameters von der Ausgangszusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ für die in beiden Transportrichtungen gewonnenen Kristalle. Die gepunktete Linie skizziert den Verlauf des Gitterparameters innerhalb der Phasenbreite.

4.2.3 Aussagen aus Einkristalluntersuchungen zur Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

Um den Einfluss von Transportrichtung und Ausgangsbodenkörperzusammensetzung auf die Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle zu klären, wurden die röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen aus Ansätzen verschiedener Startzusammensetzung wiederholt. Dabei galt die Aufmerksamkeit vor allem dem Tellurgehalt in den Käfigen. Diese Untersuchungen erlauben zudem eine Korrelation von gemessenem Gitterparameter zur Zusammensetzung der Kristalle.

Tabelle 4.1: Über Einkristalldiffraktometrie bestimmte Zusammensetzungen ausgewählter Kristalle, die über chemischen Transport bei unterschiedlichen Ausgangszusammensetzungen (obere Zeile) gewonnen wurden.

Transport von 650 °C nach 730 °C (T_1 nach T_2)			
$\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$			$\text{Si}_{46-y}\text{P}_y\text{Te}_8$
$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	„ $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_8$ “ (= $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5} + 0,5\text{Te}$)
$\text{Si}_{30,838}\text{P}_{15,162}\text{Te}_{7,579(5)}$	$\text{Si}_{30,782}\text{P}_{15,218}\text{Te}_{7,611(7)}$	$\text{Si}_{31,12}\text{P}_{14,88}\text{Te}_{7,44(1)}$	$\text{Si}_{31,92}\text{P}_{14,08}\text{Te}_{7,04(1)}$

Tabelle 4.2: Über Einkristalldiffraktometrie bestimmte Zusammensetzungen ausgewählter Kristalle, die über chemischen Transport bei unterschiedlichen Ausgangszusammensetzungen (obere Zeile) gewonnen wurden.

Transport von 900 °C nach 800 °C (T_2 nach T_1), $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$			
$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	
$\text{Si}_{30,1503}\text{P}_{15,8498}\text{Te}_{7,9247(5)}$	$\text{Si}_{30,54}\text{P}_{15,46}\text{Te}_{7,73(2)}$	$\text{Si}_{31,184}\text{P}_{14,816}\text{Te}_{7,408(9)}$	

Tabelle 4.3: Über Einkristalldiffraktometrie bestimmte Zusammensetzungen ausgewählter Kristalle, die über chemischen Transport bei unterschiedlichen Ausgangszusammensetzungen (obere Zeile) gewonnen wurden.

Transport von 900 °C nach 800 °C (T_2 nach T_1), $\text{Si}_{46-y}\text{P}_y\text{Te}_x$			
$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	„ $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_8$ “ (= $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5} + 1,5\text{Te}$)	„ $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_8$ “ (= $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6 + 2\text{Te}$)	„ $\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_8$ “ (= $\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_{5,5} + 2,5\text{Te}$)
$\text{Si}_{30,1503}\text{P}_{15,8498}\text{Te}_{7,9247(5)}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{6,98(3)}$	$\text{Si}_{32,656}\text{P}_{13,344}\text{Te}_{6,667(2)}$	$\text{Si}_{33,040}\text{P}_{12,960}\text{Te}_{6,481(6)}$

Tabelle 4.1 bis 4.3 zeigen die aus Einkristalldaten bestimmte Zusammensetzung im Vergleich zur verwendeten Ausgangszusammensetzung für die beiden Transportrichtungen. Der deutlichste Trend ergibt sich für den Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$. für Einmischungen innerhalb der Phasenbreite entsprechend der Formel $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ (Tab. 4.2). Durch den Transport erfolgt eine Anreicherung mit Tellur, bzw. wird bei Einmischung entsprechend der oberen Phasengrenze $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ diese Zusammensetzung nahezu beibehalten. Geht man von denselben Zusammensetzungen aus, verwendet aber das entgegengesetzte Transportregime von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, erhält man jeweils

Zusammensetzungen nahe $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ (Tab. 4.1). Einmischungen gemäß der Formel $\text{Si}_{46-y}\text{P}_y\text{Te}_8$ ergeben Gleichgewichtszusammensetzungen im Zweiphasengebiet. Um dennoch die Richtung des Transports ableiten zu können, wurden die Stoffmengenbeziehungen $x_{(\text{P/Te})}$ und $x_{(\text{Si/P})}$ herangezogen. In den Abbildungen 4.6 und 4.7 wurde das Verhältnis $x_{(\text{P/Te})}$ gegen das Verhältnis $x_{(\text{Si/P})}$ sowohl in den Ausgangsgemengen als auch in den erhaltenen Kristallen dargestellt. Innerhalb der Phasenbreite variiert $x_{(\text{Si/P})}$, während immer $x_{(\text{P/Te})} = 2$ gilt. Daher liegen in dieser Darstellung alle Zusammensetzungen innerhalb der Phasenbreite auf einer waagerechten Gerade. Abbildung 4.6 zeigt deutlich, dass für den Transport von T_2 nach T_1 auch für Startzusammensetzungen außerhalb des Phasengebietes die erhaltenen Kristalle einem eindeutigen Trend folgen: Sie werden siliciumärmer und damit phosphor- und tellurreicher als der Bodenkörper, wie bereits für Einmischungen innerhalb der Phasenbreite beschrieben. Für den Transport von T_1 nach T_2 wurde nur ein Kristall, der aus einer Startzusammensetzung außerhalb des Phasengebietes von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ stammt, untersucht. Auch unter Berücksichtigung der daraus gewonnenen Zusammensetzung lässt sich für diese Transportrichtung kein eindeutiger Trend ablesen (Abb. 4.7).

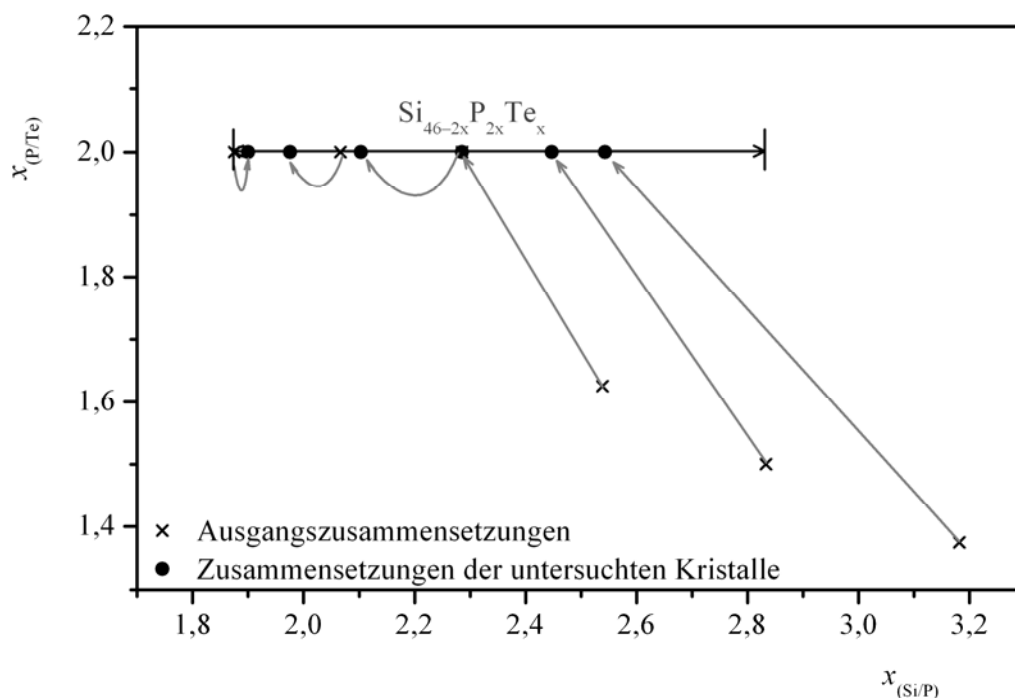


Abbildung 4.6: Beim chemischen Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 < T_1$, für verschiedene Ausgangszusammensetzungen erhaltene Zusammensetzungen dargestellt als Stoffmengenbeziehung $x_{(\text{Si/P})}$. Der schwarze Balken gibt den Bereich der Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ mit $6 \leq x \leq 8$ an. Durch den Transport erfolgt eine Anreicherung der Kristalle mit Phosphor und Tellur.

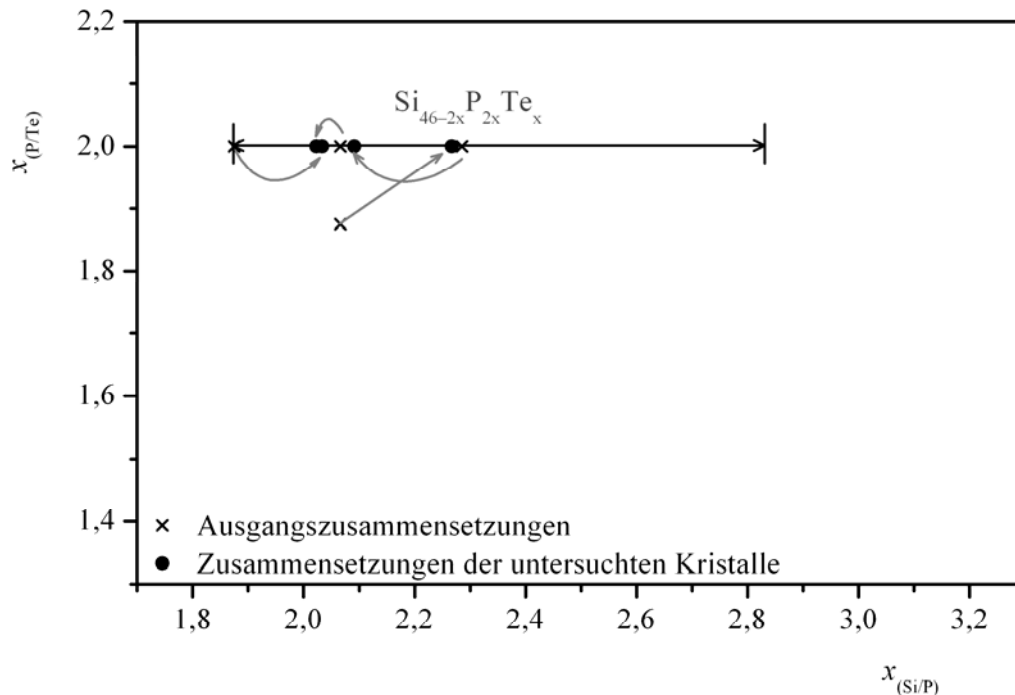


Abbildung 4.7: Beim chemischen Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, für verschiedene Ausgangszusammensetzungen erhaltene Zusammensetzungen dargestellt als Stoffmengenbeziehung $x_{(Si/P)}$. Der schwarze Balken gibt den Bereich der Phasenbreite von $Si_{46-2x}P_{2x}Te_x$ mit $6 \leq x \leq 8$ an. In dieser Transportrichtung lässt sich kein Trend bezüglich der erreichten Zusammensetzung ablesen.

4.2.4 WDX-Messungen

Zur weiteren Kontrolle der Zusammensetzung der über chemischen Transport gewonnen Einkristalle wurde diese über wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) für einige Kristalle bzw. verwachsene Kristallagglomerate bestimmt. Diese entstammen denselben Ansätzen wie die Kristalle für Einkristalluntersuchungen, allerdings war es nicht möglich, die WDX für alle diese Ansätze durchzuführen, da nicht immer ausreichend große Kristalle vorhanden waren. Da der exotherme Transport (von T_1 nach T_2) grundsätzlich sehr kleine Kristalle liefert, konnte für diese Transportrichtung keine Untersuchung durchgeführt werden. Die WDX-Messungen erfolgten an glatten Anschliffen eingebetteter Kristalle, als Standards zur Ermittlung der Zusammensetzung dienten SiP_2 und $GeTe$. Die Zusammensetzung wurde jeweils an mehreren Punkten des Anschliffes bestimmt, daraus ergeben sich die angegebenen Standardabweichungen.

Überraschenderweise zeigte sich bei drei der vier untersuchten Kristallagglomerate das Vorhandensein zweier Phasen, wie unterschiedliche Graufärbungen in den Rückstreuелектроненbildern zeigen. Dabei sieht es so aus, als ob Einschlüsse der einen Zusammensetzung von Domänen einer anderen Zusammensetzung umschlossen sind (vgl.

Abb. 4.8), d. h. als wenn zunächst eine Phase gebildet worden und anschließend die zweite Phase von außen aufgewachsen wäre. Dies ist z.B. durch Temperaturschwankungen im Abscheidungsraum erklärbar, wobei sich die Gasphasenlöslichkeiten der einzelnen Komponenten ändern und es zur Abscheidung von Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung kommt. Werden die erhaltenen Kristalle erneut getempert, kommt es zum Ausgleich der Zusammensetzung, so dass nur noch eine homogene Phase detektiert wird [222].

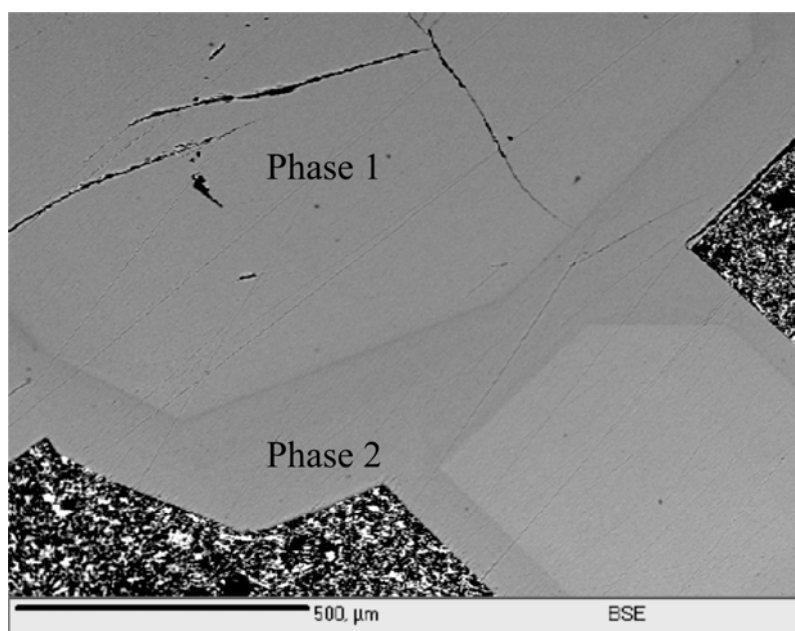


Abbildung 4.8: Rückstreuelektronenbild des Anschliffs eines Kristallagglomerats, das aus einem Ausgangsgemenge der Zusammensetzung $\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_8$ und chemischen Transport von 900 nach 800 °C gewonnen wurde; man erkennt das Auftreten zweier Phasen, deren Zusammensetzungen einzeln bestimmt wurden.

Tabelle 4.4 zeigt die mittels WDX ermittelte Zusammensetzung beider Phasen im Vergleich zur Einwaage und der röntgenographisch am Einkristall ermittelten Zusammensetzung. Durch das Auftreten zweier Phasen ist der Vergleich zwischen den Ergebnissen der WDX und der Einkristalldiffraktometrie natürlich nicht direkt möglich, allerdings zeigt sich unter Berücksichtigung der Standardabweichungen, dass die Zusammensetzungen der beiden Phasen meist kaum voneinander abweichen, lediglich für den Kristall aus dem Ausgangsgemenge $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ ergeben sich signifikante Abweichungen. Hier liegt das Ergebnis der Strukturverfeinerung genau zwischen den beiden gemessenen Phasen, in den anderen Fällen ist die Übereinstimmung der mit beiden Methoden bestimmten Zusammensetzungen sehr gut. Damit zeigt sich, dass die Ermittlung des Tellurgehalts durch die röntgenographischen Einkristalluntersuchungen verlässlich ist. Außerdem zeigen die Ergebnisse der WDX, dass der Gehalt an Phosphor pro Summenformel wie angenommen dem doppelten Tellur-Gehalt entspricht.

Tabelle 4.4: Vergleich der Ergebnisse aus Einkristalldiffraktometrie und WDX-Analysen in Bezug auf die Zusammensetzung der aus verschiedenen Ausgangsgemengen erhaltenen Kristalle.

Ausgangsgemenge	Einkristalldiffraktometrie	WDX	
		Phase 1	Phase 2
$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30,1503}\text{P}_{15,8498}\text{Te}_{7,9247(5)}$	$\text{Si}_{29,6(1)}\text{P}_{16,6(1)}\text{Te}_{8,2(1)}$	$\text{Si}_{30,6(3)}\text{P}_{15,5(2)}\text{Te}_{7,7(1)}$
„ $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_8$ “ (= $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$ + 1,5 Te)	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{6,98(3)}$	$\text{Si}_{32,0(3)}\text{P}_{13,9(2)}\text{Te}_{6,8(1)}$	$\text{Si}_{31,7(2)}\text{P}_{14,2(1)}\text{Te}_{6,80(4)}$
„ $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_8$ “ (= $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6$ + 2 Te)	$\text{Si}_{32,656}\text{P}_{13,344}\text{Te}_{6,667(2)}$	$\text{Si}_{32,8(1)}\text{P}_{13,3(1)}\text{Te}_{6,65(3)}$	/
„ $\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_8$ “ (= $\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_{5,5}$ + 2,5 Te)	$\text{Si}_{33,040}\text{P}_{12,960}\text{Te}_{6,481(6)}$	$\text{Si}_{32,8(4)}\text{P}_{13,1(3)}\text{Te}_{6,5(1)}$	$\text{Si}_{33,3(1)}\text{P}_{12,50(4)}\text{Te}_{6,3(1)}$

4.2.5 Folgerungen zu den Grenzen der Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

Abbildung 4.9 zeigt als Zusammenfassung der Ergebnisse der Strukturverfeinerungen und WDX-Messungen den Bezug zwischen dem kubischen Gitterparameter a und dem Tellurgehalt einer Clathratprobe. Es zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf; a nimmt mit abnehmendem Tellurgehalt stetig zu. Diese Zunahme lässt sich durch zwei Effekte erklären: Zum einen sinkt mit dem Tellurgehalt in den Käfigen des Clathrats auch der Phosphorgehalt im Gerüst. Damit steigt der Siliciumgehalt, so dass es durch den größeren Kovalenzradius von Silicium gegenüber Phosphor zu einer Aufweitung des Gerüsts kommt. Zudem wird die Ionizität des Clathrats mit Abnahme des Tellurgehalts geringer, so dass die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Gastatomen geringer werden.

Der in Abbildung 4.9 gezeigte Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Tellurgehalt lässt nun auch eine Zuordnung der unter Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Grenzen der Gitterparameter zur Zusammensetzung der untersuchten Proben zu. Die niedrigsten Gitterparameter lagen jeweils bei $a \approx 9,965 \text{ \AA}$, was einer vollständigen Besetzung der Hohlräume im Clathrat, also einem Tellurgehalt von acht Atomen je Formeleinheit und damit der oberen Phasengrenze entspricht. Beim Transport von kalt nach heiß wurde als obere Grenze für den Gitterparameter $a \approx 9,975 \text{ \AA}$ gefunden. Dieser Wert korreliert etwa mit einem Tellurgehalt von 7,6 Atomen je Formeleinheit. Damit ist der zugängliche Bereich der

Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ in dieser Transportrichtung relativ gering, wie auch die durchgeführten Einkristalluntersuchungen zeigen. In der anderen Transportrichtung (von heiß nach kalt) liegt dahingegen der oberste gemessene Gitterparameter bei $a = 9,9880(2) \text{ \AA}$. Laut Abbildung 4.9 entspräche dies einem Tellurgehalt, der sogar unterhalb von 6 Atomen pro Formeleinheit läge, doch wahrscheinlich ist hier genau die Grenze von 6 Telluratomen pro Formeleinheit erreicht. Zwar ist es grundsätzlich denkbar, dass auch die großen Hohlräume teilbesetzt sind, das würde aber nicht erklären, warum es zur Stagnation des Gitterparameters bei diesem Wert kommt (vgl. Abb. 4.5). Die untere Phasengrenze liegt damit auf jeden Fall nahe von $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6$, sie wird aus Einmengungen mit geringerem Tellurgehalt durch den Transport von heiß nach kalt erreicht, womit die bereits beschriebene Anreicherung mit Tellur in dieser Transportrichtung erneut bestätigt wird.

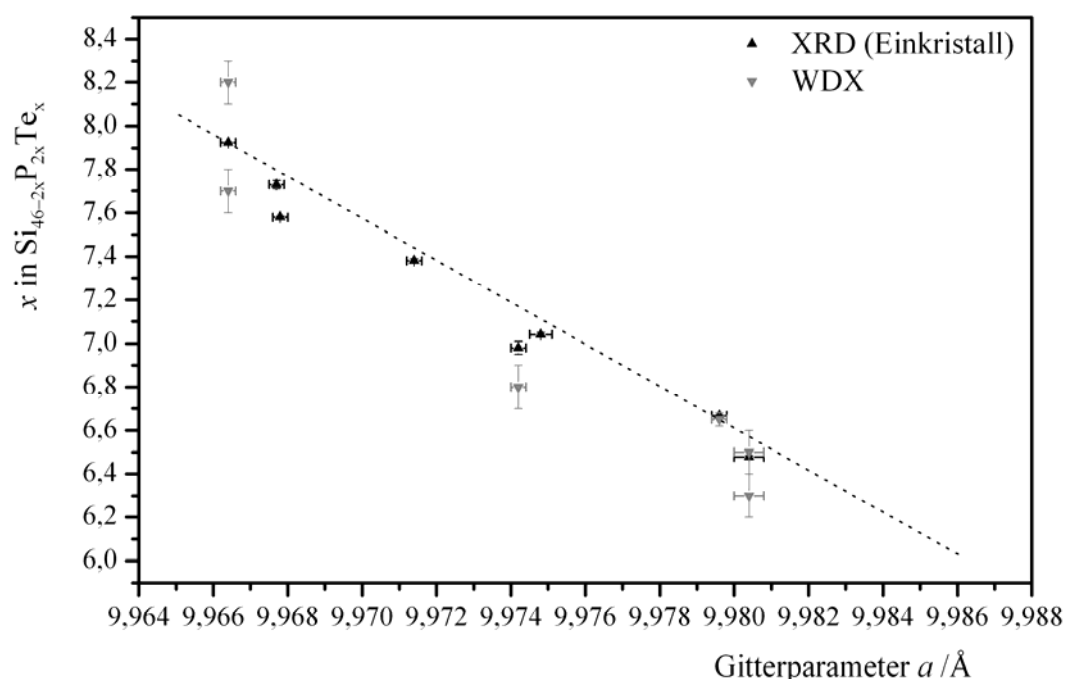


Abbildung 4.9: Aus röntgenographischen und WDX-Untersuchungen gefundener Zusammenhang zwischen Gitterparameter a und Tellurgehalt x in $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$.

4.3 Thermodynamische Modellierungen zum Chemischen Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

Zum Verständnis der beim chemischen Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ ablaufenden Prozesse, die zu unterschiedlichen Zusammensetzungen von Bodenkörpern und Kristallen in den Transportexperimenten sowie zu unterschiedlichen Trends für beide Transportrichtungen führen, wurde der chemische Transport dieser Verbindung thermodynamisch mit dem

Programm Tragma [132] modelliert. Wie bereits in den vorangehenden Kapiteln für die Systeme Ti/P/Te und Ce/P/Te beschrieben, stellte auch hier die Abschätzung der thermodynamischen Daten der neuen ternären Verbindung wie auch der zu Grunde liegenden binären Systeme eine besondere Herausforderung dar, obwohl die Anzahl der binären Randphasen hier gering ist. Im System Si/Te gibt es nur die Verbindung $\text{Si}_2\text{Te}_{3(s)}$, im System Si/P das Monophosphid $\text{SiP}_{(s)}$ und das Diphosphid $\text{SiP}_{2(s)}$. Über dieses Diphosphid gibt es jedoch in der Literatur widersprüchliche Angaben: *Olesinski et al.* geben an, dass diese Phase metastabil ist [223], während sie im von *Ugai et al.* veröffentlichten Phasendiagramm als thermodynamisch stabile Phase auftaucht [224]. Damit stellte sich hier die Frage, ob sie in der Modellierung berücksichtigt werden sollte. Da DSC-Messungen an festem SiP_2 bis $\vartheta = 950\text{ °C}$ keine für metastabile Phasen typische exotherme irreversible Zersetzung zeigen, wurde von der Stabilität der Phase ausgegangen und sie daher bei der Modellierung berücksichtigt, wozu zunächst auch die thermodynamischen Standarddaten dieser Verbindung abgeschätzt werden mussten.

4.3.1 Thermogravimetrische Messungen

Zur Abschätzung der thermodynamischen Daten von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ und von SiP_2 wurde die thermische Stabilität dieser Phasen mittels Thermogravimetrie untersucht. Die Messungen wurden unter Argon 5.0 von 30 bis 1300 °C mit einer Aufheizrate von $10\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Es wurden zwei Proben von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ untersucht, deren Zusammensetzungen mittels Einkristalldiffraktometrie zu $\text{Si}_{30,14}\text{P}_{15,86}\text{Te}_{7,9250(5)}$ respektive $\text{Si}_{31,92}\text{P}_{14,08}\text{Te}_{7,04(1)}$ bestimmt wurden. Diese Zusammensetzungen werden im Folgenden vereinfacht als $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ ($M = 2359\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ ($M = 2226\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) betrachtet, da die Genauigkeit der Messmethode nicht ausreicht, um zwischen den exakten und den vereinfachten Zusammensetzungen zu unterscheiden.

Beide Messungen zeigen bei niedrigen Temperaturen geringe Masseänderungen. Bei der Probe $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ kommt es zunächst durch partielle Oxidation mit in der Apparatur vorhandenem Restsauerstoff zur Massezunahme. Die bei beiden Messungen beobachtete geringe Masseabnahme bei niedrigen Temperaturen ist wahrscheinlich auf Absublimation von anhaftenden Verunreinigungen durch Phosphor oder Tellur zurückzuführen. Demnach beginnt die thermische Zersetzung der Probe der Zusammensetzung $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ bei etwa 950 °C und ist bei etwa 1150 °C abgeschlossen. Für die Probe der Zusammensetzung $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ verschiebt sich der Prozess um etwa 150 °C zu höheren Temperaturen (Abb. 4.10). In beiden Messungen erkennt man nur eine Abbaustufe. Das Endprodukt wurde jeweils

röntgenographisch als elementares Silicium identifiziert, was die Annahme nahelegt, dass Phosphor und Tellur vollständig als $P_{4(g)}$ bzw. $P_{2(g)}$ und $Te_{2(g)}$ bzw. $Te_{(g)}$ in die Gasphase gehen und Silicium vollständig im Bodenkörper verbleibt.

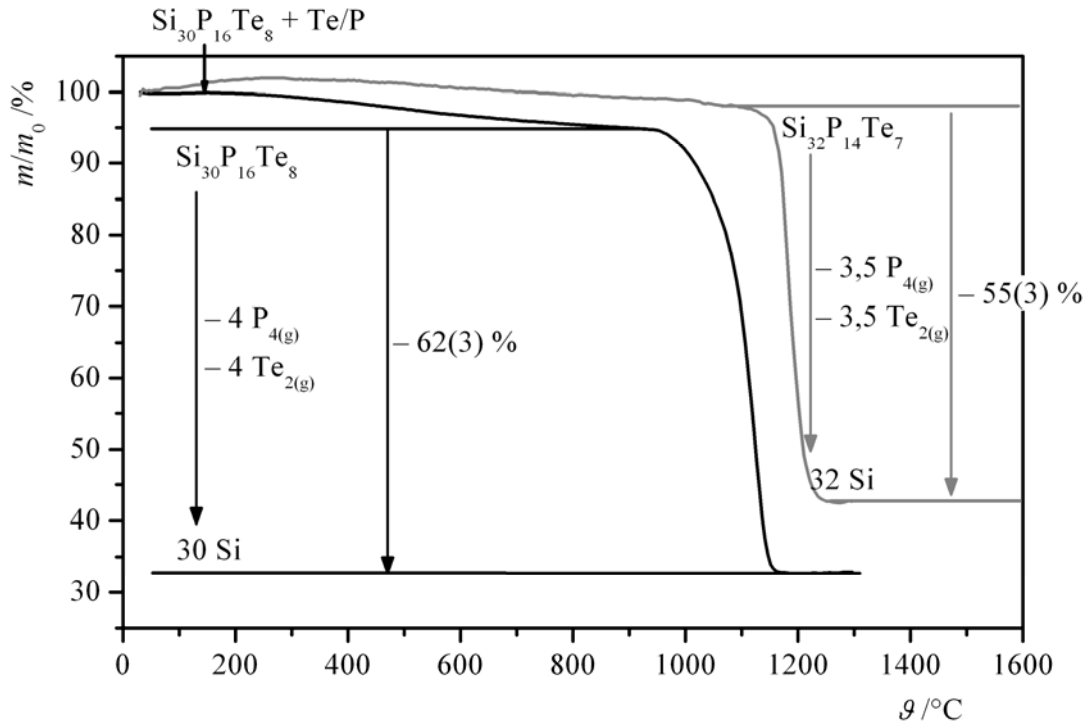
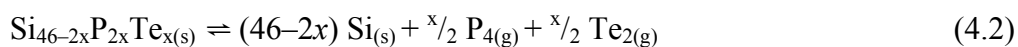


Abbildung 4.10: Mittels Thermogravimetrie bestimmte thermische Zersetzung von Proben von $Si_{46-2x}P_{2x}Te_x$ mit $x \approx 8$ und $x \approx 7$.

Zur rechnerischen Auswertung der Messungen wurden die Ausgangsmassen der Proben jeweils nicht als 100 % betrachtet, sondern als 95 % ($Si_{30}P_{16}Te_8$) bzw. 98 % ($Si_{32}P_{14}Te_7$). Dabei wurde die Masseänderung zu Beginn der Messung berücksichtigt. Für die Probe der Zusammensetzung $Si_{30}P_{16}Te_8$ ergibt sich so eine theoretische Masseänderung von $\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = -61\%$, gemessen wurde $\Delta m/m_{\text{experimentell}} = -62(3)\%$. Für die Probe der Zusammensetzung $Si_{32}P_{14}Te_7$ ergibt sich $\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = -58\%$ und $\Delta m/m_{\text{experimentell}} = -55(3)\%$. Mit dieser guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung bestätigt sich das in Gleichung (4.2) allgemein formulierte Zersetzungsgleichgewicht von $Si_{46-2x}P_{2x}Te_x$:



Die thermogravimetrische Messung an SiP_2 zeigt den Start der Zersetzung bei ca. 900 °C. Sie verläuft in zwei Stufen und ist bis 1100 °C abgeschlossen (Anhang 7.4, Abb. 7.2).

Anschliessend kommt es zu einer Massezunahme, die wahrscheinlich auf Oxidation des Produkts durch Restsauerstoff im Spülgas zurückzuführen ist. Röntgenographisch wurde der Rückstand der Messung zwar erneut als elementares Silicium identifiziert, optisch konnte jedoch das Auftreten einer dünnen weißen Schicht an der Oberfläche der Probe beobachtet werden, bei der es sich vermutlich um Siliciumdioxid handelt. Die mit der ersten Abbaustufe verbundene Masseabnahme beträgt $\Delta m/m_{\text{experimentell}} = -34(1) \%$. Sie kann gemäß Gleichung (4.3) der intermediären Bildung des Monophosphids $\text{SiP}_{(\text{s})}$ zugeordnet werden ($\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = -34 \%$). Die zweite Stufe zeigt die weitere Zersetzung des Monophosphids zu $\text{Si}_{(\text{s})}$ und $1/4 \text{ P}_{4(\text{g})}$ (Gleichung (4.4), $\Delta m/m_{\text{experimentell}} = -28(1) \%$, $\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = -34 \%$). Die deutliche Abweichung zwischen gemessener und theoretischer Masseabnahme in der zweiten Stufe ist dabei auf die beginnende Oxidation des gebildeten Siliciums zurückzuführen, so dass zwei gegenläufige Effekte sich überlagern.



4.3.2 Bestimmung der C_p -Funktion von SiP_2

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von SiP_2 bei konstantem Druck wurde mittels DSC-Messungen an einem Wärmeflusskalorimeter mit Scheibenmesssystem unter Verwendung einer Saphirreferenz gemessen [vgl. 138]. Diese Messung erfolgte im Temperaturbereich von $\vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\vartheta = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ in Platintiegeln.

Auf Grund geringer verwendeter Probenmenge zeigt die erhaltene Messkurve starke Schwankungen (Abb. 4.11). Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität nur mittels einer linearen Funktion entsprechend Gleichung (4.5) angepasst.

$$C_p(T) = A + B \cdot 10^{-3} T \quad (4.5)$$

Es ergibt sich $C_p(\text{SiP}_2) = (0,744(2) + 0,190(4) \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ und mit $M(\text{SiP}_2) = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ daraus $C_p(\text{SiP}_2) = (67,0(2) + 17,1(4) \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dass diese Werte in einem realistischen Bereich liegen, zeigt sich im Vergleich mit den Wärmekapazitäten von $\text{SiS}_{2(\text{s})}$ sowie anderen Metaldiphosphiden: $C_p(\text{SiS}_2) = (74,1 + 12,4 \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [114], $C_p(\text{ZnP}_2) = (71,3 + 16,7 \cdot 10^{-3} T - 0,3 \cdot 10^6 T^{-2}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [114], $C_p(\text{CuP}_2) = 71,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [225].

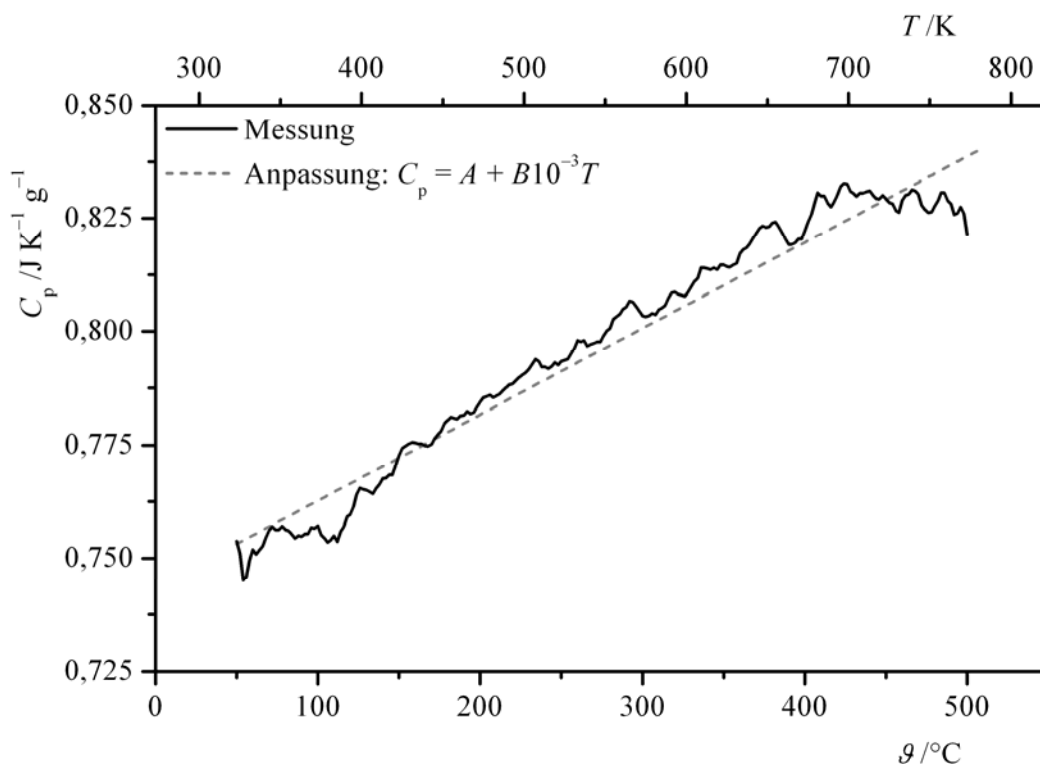


Abbildung 4.11: Wärmekapazität von $\text{SiP}_{2(\text{s})}$ in Abhängigkeit von der Temperatur (DSC 404 Netzsch, $\theta = 50\text{ °C} - 500\text{ °C}$, $\Delta T = 2\text{ K}$, Ar 5.0).

4.3.3 Abschätzung der thermodynamischen Daten

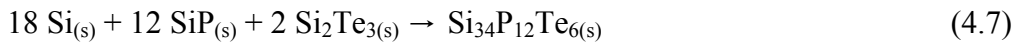
Die Bildungsenthalpie und Entropie von $\text{SiP}_{2(\text{s})}$ wurde zum einen im Vergleich zu den Daten von $\text{SiS}_{2(\text{s})}$ sowie $\text{ZnP}_{2(\text{s})}$ und $\text{CuP}_{2(\text{s})}$ abgeschätzt ($\text{SiS}_{2(\text{s})}$: $\Delta_{\text{B}}H_{298}^0 = -213,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_{298}^0 = 80,3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114], ZnP_2 : $\Delta_{\text{B}}H_{298}^0 = -118,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_{298}^0 = 74,0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114], CuP_2 : $\Delta_{\text{B}}H_{298}^0 = -121,0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_{298}^0 = 81,6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [225]). Zum anderen wurde aus der Summe der Daten von $\text{SiP}_{(\text{s})}$ und rotem Phosphor bestimmt, dass $\Delta_{\text{B}}H_{298}^0 \leq -80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S_{298}^0 \approx 65\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein sollte. Durch die Modellierung des binären Systems Si/P und des ternären Systems Si/P/Te wurden diese Daten verfeinert zu $\Delta_{\text{B}}H_{298}^0(\text{SiP}_2) = -84,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S_{298}^0(\text{SiP}_2) = 69,9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Damit ergab sich die beobachtete Koexistenz von $\text{SiP}_{2(\text{s})}$ zu $\text{SiP}_{(\text{s})}$ und $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}$, und die Zersetzungstemperatur von $\text{SiP}_{2(\text{s})}$ bei $\theta = 900\text{ °C}$, wie mittels Thermogravimetrie bestimmt, wurde korrekt wiedergegeben.

Zu Beginn der Modellierung wurde zunächst die auftretende Phasenbreite des Clathrats $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_{x(\text{s})}$ außer Acht gelassen und unter Annahme der idealisierten Zusammensetzung $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ gerechnet. Die Standardentropie sowie die Wärmekapazität dieser Verbindung wurde nach der Neumann-Kopp'schen Regel [vgl. 139] als Summe der Entropien bzw. Wärmekapazitäten von $\text{Si}_{(\text{s})}$, $\text{SiP}_{(\text{s})}$ und $\text{Si}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ gemäß Gleichgewicht (4.6) bestimmt.



Aus dieser Gleichung leitet sich auch der minimale Betrag der Bildungsenthalpie der ternären Phase ab: Die Verbindung ist nur dann thermodynamisch stabil, wenn ihre Bildungsenthalpie kleiner als die Summe der Enthalpien der Ausgangsstoffe ist. Damit ergibt sich $\Delta_B H_{298}^0(\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8) \leq -1107,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{298}^0(\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8) = 1254,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $C_p(\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8) = (1102,8 + 362,6 \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Anschließend wurde in der Modellierung die Bildungsenthalpie so weit abgesenkt, dass die thermische Stabilität der Phase bis $\vartheta = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ gewährleistet war, wie die thermogravimetrischen Untersuchungen sowie die Transportexperimente zeigten.

Erst im Anschluss wurden als Annäherung der Phasenbreite in der Modellierung vier weitere Phasen der Zusammensetzungen $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5(s)}$, $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{7(s)}$, $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5(s)}$ und $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(s)}$ berücksichtigt. Dazu wurden zunächst die Standardentropie sowie die C_p -Funktion der siliciumreichsten Phase $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(s)}$ nach der *Neumann-Kopp*'schen-Regel gemäß Gleichung (4.7) berechnet, die Enthalpie dieser Phase wurde wiederum im Verlauf der Modellierung angepasst, bis sie sich im betrachteten Temperaturbereich (zwischen 773 und 1473 K) stabil zeigte.



Die Daten der weiteren Phasen $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5(s)}$, $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{7(s)}$ und $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5(s)}$ wurden zunächst als arithmetisches Mittel der Daten der Randphasen berechnet. Anschließend wurde die Standardentropie dieser Phasen um den Betrag der Mischungsentropie nach dem Modell einer idealen Lösung aus den Randphasen $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(s)}$ und $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(s)}$ erhöht. Dieser errechnet sich nach Gleichung (4.8) [226] mit $y = (x-6)/2$ und beträgt somit für $x = 7$ ($y = 0,5$) $\Delta_M S_{298}^0 = 5,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und für $x = 7,5; 6,5$ ($y = 0,25$); $0,75$ $\Delta_M S_{298}^0 = 4,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$\Delta_M S_{298}^0 = R(y \cdot \ln y + (1-y) \cdot \ln(1-y)) \quad (4.8)$$

Die Clathratphasen wurden jedoch nicht als rein entropiestabilisierte, ideale Mischkristalle der Randphasen betrachtet, sondern darüber hinaus über eine Absenkung der Bildungsenthalpie stabilisiert. Diese Stabilisierung liegt nahe, da es in der Verbindung $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_{x(s)}$ zur Symmetrierniedrigung gegenüber der idealen Typ I Clathratstruktur kommt. Bei kompletter Vollbesetzung oder vollständiger Leere der kleinen Hohlräume in der

Struktur sollte jedoch die höchstsymmetrische Struktur erhalten werden, da dann auch für die Silicium- und Phosphoratome kein Anreiz zur Ausordnung im Gitter gegeben ist. Die Absenkung der Enthalpie wurde in dem Maße vorangetrieben, dass die über Thermogravimetrie bestimmte Zersetzungstemperatur von $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{7(s)}$ mit $\vartheta \approx 1100^\circ\text{C}$ in der Modellierung korrekt wiedergegeben wurde. Die so erhaltenen thermodynamischen Daten finden sich in Anhang 7.3, für die C_p -Funktion aller Clathrat-Phasen wurde jeweils nur lineare Temperaturabhängigkeit angenommen.

4.3.4 Koexistenzbeziehungen im System Si/P/Te

Zunächst wurden die abgeschätzten Daten durch Modellierung des ternären Systems Si/P/Te überprüft. Wie bereits beschrieben, wurde dabei viel Wert auf die Reproduktion experimenteller Ergebnisse wie die aus thermogravimetrischen Messungen erhaltenen Zersetzungstemperaturen gelegt. Der verwendete Datensatz enthielt neben den drei Elementen die binären Verbindungen $\text{SiP}_{2(s)}$, $\text{SiP}_{(s)}$ und $\text{Si}_2\text{Te}_{3(s)}$, die Gasphasenspezies $\text{Si}_{(g)}$, $\text{SiTe}_{(g)}$, $\text{Te}_{(g)}$, $\text{Te}_{2(g)}$, $\text{P}_{(g)}$, $\text{P}_{2(g)}$ und $\text{P}_{4(g)}$ und natürlich das Clathrat, zunächst vereinfacht zu $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(s)}$. Später wurde dann der Datensatz um die Verbindungen $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5(s)}$, $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{7(s)}$, $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5(s)}$ und $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(s)}$ erweitert.

Als Ergebnis der Modellierung wurde das in Abbildung 4.12 dargestellte ternäre Phasendiagramm erhalten. Alle dort dargestellten Koexistenzgebiete wurden rechnerisch überprüft. Die berechneten Gebiete $\text{Si}_{(s)}/\text{SiP}_{(s)}/\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_{x(s)}$, $\text{Si}_{(s)}/\text{Si}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_{x(s)}$ und $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_{x(s)}/\text{SiP}_{2(s)}/\text{Te}_{(s,l)}$ bestätigen dabei die in den Transportexperimenten gefundenen Koexistenzbeziehungen.

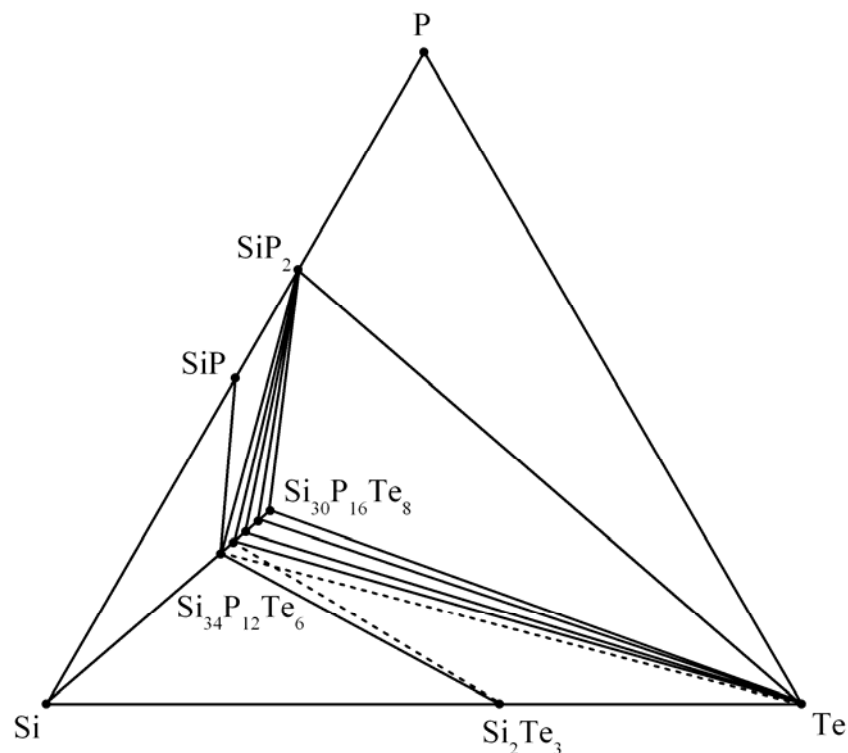


Abbildung 4.12: Aus der Modellierung mit Tragmin [132] erhaltenes Phasendiagramm des ternären Systems Si/P/Te, die gestrichelten Linien zeigen temperaturabhängige Gleichgewichte: Bis 973 K zeigt die Modellierung die Koexistenzgebiete $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(s)}/\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5(s)}/\text{Si}_2\text{Te}_{3(s)}$ und $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5(s)}/\text{Si}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{Te}_{(s,l)}$, bei höheren Temperaturen existieren die Gebiete $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(s)}/\text{Si}_2\text{Te}_{3(s)}/\text{Te}_{(l)}$ und $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(s)}/\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5(s)}/\text{Te}_{(l)}$.

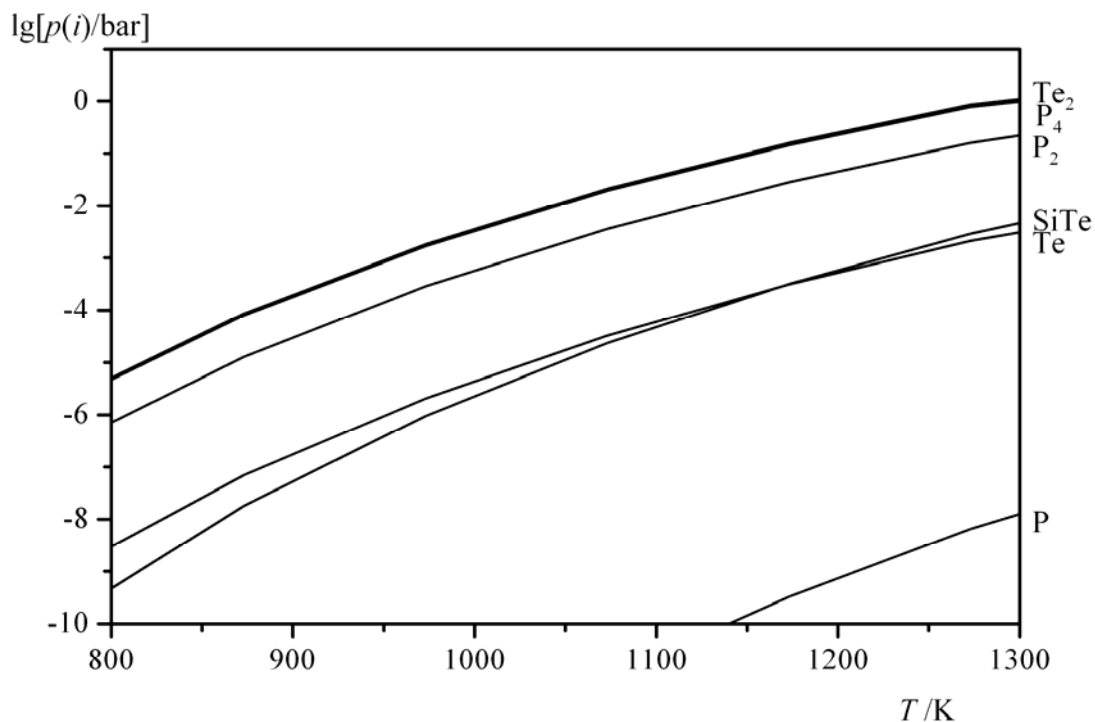


Abbildung 4.13: Mit Tragmin [132] berechnete Gasphasenzusammensetzung über $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(s)}$.

Weiterhin zeigt die Modellierung, dass sich das Clathrat unter Abgabe von $\text{Te}_{2(g)}$ und $\text{P}_{4(g)}$ zersetzt und bestätigt so den aus thermogravimetrischen Messungen abgeleiteten Zersetzungsmechanismus gemäß Gleichung (4.2). In Abbildung 4.13 ist beispielhaft die berechnete Gasphase über der siliciumärmsten Phase $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(s)}$ gezeigt; $\text{Te}_{2(g)}$ und $\text{P}_{4(g)}$ weisen eindeutig den höchsten Partialdruck auf. Die siliciumhaltige Gasphasenspezies $\text{SiTe}_{(g)}$ liegt mit $p(1300\text{ K}) \approx 10^{-2,5}$ bar zwei Größenordnungen tiefer und spielt demnach keine Rolle für den Zersetzungsmechanismus. Berechnet man den Gesamtdruck über allen in der Rechnung enthaltenen Clathratphasen, erhält man das in Abbildung 4.14 dargestellte Barogramm. Hier wird deutlich, dass mit abnehmendem Tellur- und Phosphorgehalt der Gesamtdruck bei konstanter Temperatur abnimmt. Das heißt, mit zunehmender Temperatur werden sukzessive die Existenzbereiche der einzelnen Phasen durchschritten; auf die reale kontinuierliche Phasenbreite bezogen, erhält man mit zunehmender Temperatur zunehmend tellurärmere Proben.

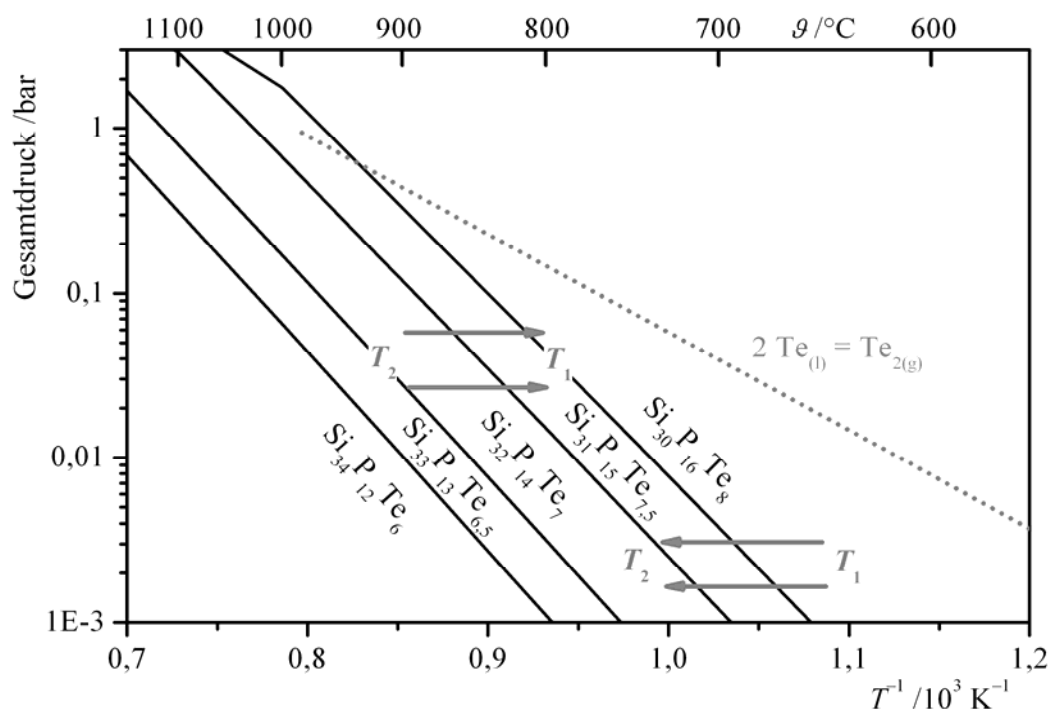


Abbildung 4.14: Berechneter Gesamtdruck [132] über den einzelnen in der Modellierung enthaltenen Clathratphasen und über flüssigem Tellur (.....) [114], die grauen Pfeile verdeutlichen das Durchqueren unterschiedlicher Existenzbereiche in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten beim chemischen Transport.

4.3.5 Modellierung des chemischen Transports im System Si/P/Te/Cl

Die Modellierung des chemischen Transports von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ erfolgte im quaternären System Si/P/Te/Cl. Die vierte Komponente wurde in den durchgeführten Experimenten durch die Zugabe von $\text{TeCl}_{4(\text{s})}$ zum Reaktionsgemenge in das System eingeführt. Dazu wurden $\text{TeCl}_{4(\text{s})}$ sowie die Gasphasenspezies $\text{SiCl}_{2(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{3(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$, $\text{TeCl}_{2(\text{g})}$, $\text{TeCl}_{4(\text{g})}$, $\text{PCl}_{3(\text{g})}$, $\text{PCl}_{5(\text{g})}$, $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ und $\text{Cl}_{(\text{g})}$ berücksichtigt, alle Daten aus der Modellierung des ternären Systems Si/P/Te wurden übernommen.

Die Gasphasenzusammensetzung über $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ zeigt mit einer entsprechend den experimentellen Bedingungen realistischen Stoffmenge Chlor einen hohen Partialdruck von $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ von etwa 0,1 bar über dem gesamten betrachteten Temperaturbereich (Abb. 4.15a). Auch die weiteren Siliciumchloride $\text{SiCl}_{3(\text{g})}$ und $\text{SiCl}_{2(\text{g})}$ haben einen relativ hohen Partialdruck, wohingegen die Partialdrücke der Phosphor- und Tellurchloride vernachlässigbar klein ($p(i) \leq 10^{-5}$ bar) sind. Der Großteil des im System vorliegenden Chlors bildet also $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$; das zunächst zum System gegebene Tellurtetrachlorid spielt für die Gasphasenzusammensetzung keine Rolle, sondern dient lediglich als Chlorquelle. Durch die Bildung von $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ wird der Bodenkörper siliciumärmer und befindet sich im Koexistenzgebiet $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}/\text{Si}_{(\text{s})}/\text{Si}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$.

Außer den Siliciumchloriden weisen auch die tellurhaltigen Gasphasenspezies $\text{Te}_{2(\text{g})}$ und $\text{SiTe}_{(\text{g})}$ und die phosphorhaltigen Spezies $\text{P}_{2(\text{g})}$ und $\text{P}_{4(\text{g})}$ im betrachteten Temperaturbereich mit $p(i) \geq 10^{-5}$ bar einen so hohen Partialdruck auf, dass die Möglichkeit zum chemischen Transport der Verbindung $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ besteht, da alle Komponenten in der Gasphase mit ausreichendem Partialdruck auftreten, also eine ausreichend hohe Gasphasenlöslichkeit [vgl. 151] zeigen.

Die Berechnung des Transports zwischen zwei Gleichgewichtsräumen zeigt, dass kein Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, möglich ist. Das einzige berechnete temperaturabhängige Gleichgewicht ist die Dissoziation von $\text{P}_{4(\text{g})}$ zu 2 $\text{P}_{2(\text{g})}$. Im Experiment beobachtet man aber eindeutig das Abfließen des chemischen Transports in dieser Richtung (vgl. Abschnitt 4.1.2), er muss daher durch weitere, in der Modellierung bislang nicht berücksichtigte Gasphasenspezies ermöglicht sein.

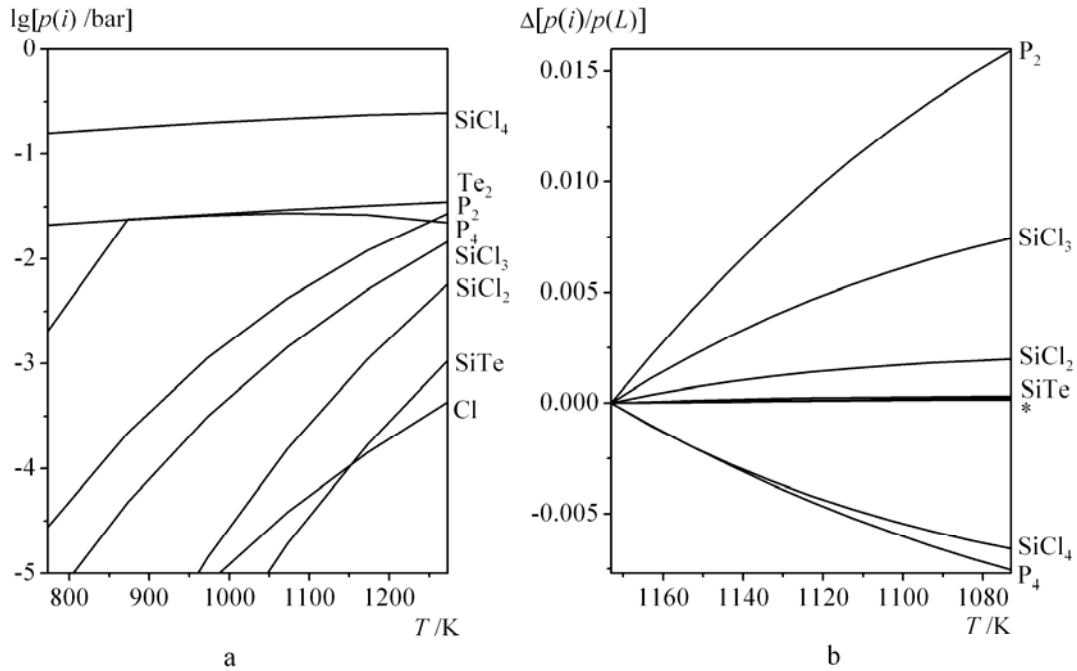
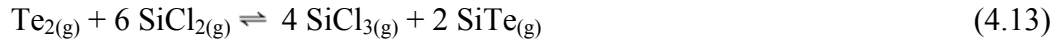


Abbildung 4.15: a: Gasphasenzusammensetzung über dem quaternären System Si/P/Te/Cl, mit Tragmin [132] berechnet, gezeigt ist der transportrelevante Bereich, niedrigere Partialdrücke ($10^{-5} \text{ bar} > p > 10^{-10} \text{ bar}$) zeigen die Gasphasenspezies $\text{TeCl}_{2(\text{g})}$, $\text{Cl}_{(\text{g})}$, $\text{PCl}_{3(\text{g})}$, $\text{P}_{(\text{g})}$ und $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, b: Berechnete Transportwirksamkeiten [132] für den chemischen Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8(\text{s})$ von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, * von oben nach unten: $\text{Te}_{(\text{g})}$, $\text{Te}_{2(\text{g})}$.

Wechselt man die Transportrichtung, berechnet also den Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, mit $T_2 = 1173 \text{ K}$ und $T_1 = 1073 \text{ K}$ entsprechend den experimentellen Bedingungen, so weist die Modellierung den Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ aus. Die dabei berechnete Transportwirksamkeit, also die Differenz der Partialdrücke zwischen Quelle und Senke normiert auf ein Lösungsmittel L (Gleichung 4.9), zeigt die Gasphasenspezies $\text{P}_{2(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{3(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{2(\text{g})}$, $\text{SiTe}_{(\text{g})}$, $\text{Te}_{(\text{g})}$ und $\text{Te}_{2(\text{g})}$ als transportrelevante Spezies, das heißt mit positivem Vorzeichen, da sie in der Quelle gebildet und in der Senke verbraucht werden, und $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ und $\text{P}_{4(\text{g})}$ wirken formal als Transportmittel, $\Delta(p(i)/p^*(L)) < 0$, da sie in der Quelle zur Bildung der transportwirksamen Spezies verbraucht und in der Senke wieder freigesetzt werden (Abb. 4.15b). In dieser Art der Darstellung erscheinen jedoch auch sekundäre Gleichgewichte wie zum Beispiel die schon erwähnte temperaturabhängige Dissoziation von $\text{P}_{4(\text{g})}$ zu $2 \text{ P}_{2(\text{g})}$. Berücksichtigt man die in Gleichungen (4.10 – 4.13) angegebenen Gleichgewichte und zieht sie von der Gesamtbilanz ab, ergibt sich eine formal dominierende Bruttotransportreaktion, mit der der endotherme chemische Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8(\text{s})$ zu beschreiben ist (Gleichung 4.14). Darin liegt $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ als einziges Transportmittel vor, die transportwirksamen Spezies sind $\text{P}_{2(\text{g})}$, $\text{SiTe}_{(\text{g})}$ und $\text{SiCl}_{2(\text{g})}$.

$$\Delta = \left(\frac{p_i}{p^*_{\text{L}}} \right)_{T, \text{Quelle}} - \left(\frac{p_i}{p^*_{\text{L}}} \right)_{T, \text{Senke}} \quad (4.9)$$



4.3.6 Überlegungen zum Chemischen Transport von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ bei einer Transportrichtung von T_1 nach T_2

Wie bereits beschrieben, läuft der chemische Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ bei Zugabe von $\text{TeCl}_{4(\text{s})}$ unter Umkehr der Transportrichtung ab. Bei tiefen Temperaturen dominiert der exotherme Transport ($T_1 \rightarrow T_2$, $T_1 < T_2$) und bei hohen Temperaturen der endotherme Transport ($T_2 \rightarrow T_1$, $T_1 < T_2$). Da in der thermodynamischen Modellierung zunächst nur der endotherme Transport mit $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ als Transportmittel nachvollziehbar war, sollen hier zwei Möglichkeiten, die Transportumkehr zu erklären, beschrieben werden.

Zum einen ist es denkbar, dass beim Transport von T_1 nach T_2 nicht $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ als Transportmittel vorliegt, sondern elementares Chlor, und $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ dann als transportwirksame Spezies in der Auflösungsreaktion gebildet wird. Ein verwandtes Beispiel für eine derartige Transportumkehr ist der Transport von Silicium unter Verwendung von Iod. Er kann nach *Schäfer* [150] durch die drei unabhängigen Gleichgewichte (4.15 – 4.17) beschrieben werden.

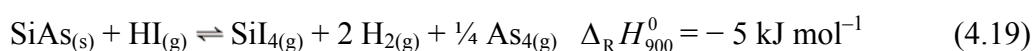


Hier erkennt man schon an Hand der verschiedenen Vorzeichen der Reaktionsenthalpie die Möglichkeit der Transportumkehr. Allerdings treten die Spezies $\text{I}_{2(\text{g})}$ und $\text{I}_{(\text{g})}$ erst bei Temperaturen von $\vartheta > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ in solchen Konzentrationen auf, dass sie für den Transport relevant werden, das heißt, in diesem System läuft bei niedrigen Temperaturen der endotherme Transport von T_2 nach T_1 ab und bei höheren Temperaturen der exotherme

Transport von T_1 nach T_2 . Die Umkehr der Transportrichtung ist also entgegengesetzt zu der beim Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ beobachteten. Gemäß der Modellierung im System Si/P/Te/Cl ist es ausgeschlossen, dass der beobachtete exotherme Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ auf $\text{Cl}_{2(g)}$ oder $\text{Cl}_{(g)}$ als Transportmittel zurückzuführen ist, da diese Gasphasenspezies in der Modellierung berücksichtigt wurden und so die Modellierung diesen Transportmechanismus aufgezeigt hätte.

Die zweite denkbare Erklärung für die Transportumkehr ist das Auftreten eines sogenannten „Wasser-Transports“ bei niedrigen Temperaturen. Dabei können aus dem an der Quarzglaswand der Ampulle anhaftenden Wasser wasserstoff- oder eventuell auch sauerstoffhaltige Gasphasenspezies gebildet werden, die dann den Transport ermöglichen. Dieser Vorgang ist auch in ausgeheizten Quarzglasampullen möglich, wie Untersuchungen von *Schmidt* und *Gruehn* zeigen, nach denen in ausgeheizten Quarzglasampullen „üblicher Abmessungen“ 10^{-6} bis 10^{-5} mol freien Wassers vorliegen [227].

Ein chemischer Transport dieser Art, der unter Umkehr der Transportrichtung abläuft, wurde von *Bolte* und *Gruehn* für das Siliciummonoarsenid SiAs beschrieben [228]. $\text{SiAs}_{(s)}$ wird bei Zusatz von Iod bei hohen Temperaturen gemäß Gleichung (4.18) mit $\text{SiI}_{4(g)}$ als Transportmittel endotherm von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, transportiert. Bei niedrigen Temperaturen und Verwendung von nur kleinen Mengen Iod läuft der Transport unter Bildung von $\text{HI}_{(g)}$ als Transportmittel exotherm von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, ab (Gleichung 4.19).



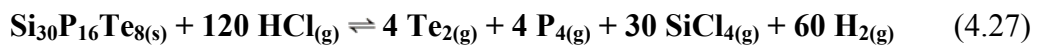
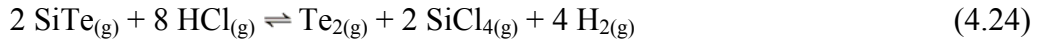
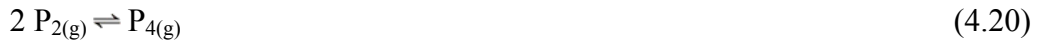
Bolte und *Gruehn* beschreiben weiterhin, dass der aus dem Wasser stammende Sauerstoff quantitativ in $\text{SiO}_{2(s)}$ im Bodenkörper gebunden wird und daher für die ablaufenden Gasphasenprozesse zu vernachlässigen ist [228].

4.3.7 Modellierung des chemischen Transports im System Si/P/Te/Cl/H

Um zu überprüfen, ob der exotherme Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ wie für SiAs beschrieben [228] über wasserstoffhaltige Gasphasenspezies zu erklären ist, wurden Gasphasenzusammensetzung und chemischer Transport im System Si/P/Te/Cl/H thermodynamisch modelliert. Dazu wurden zusätzlich zu den bereits im System Si/P/Te/Cl verwendeten die Gasphasenspezies $\text{HCl}_{(g)}$, $\text{SiHCl}_{3(g)}$, $\text{SiH}_2\text{Cl}_{2(g)}$, $\text{SiH}_{4(g)}$, $\text{PH}_{3(g)}$ und $\text{H}_{2(g)}$ berücksichtigt.

Berechnet man zunächst die Gasphasenzusammensetzung über $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$, so sieht man wie zuvor die Bildung von $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$. Außerdem weisen die Gasphasenspezies $\text{Te}_{2(\text{g})}$, $\text{HCl}_{(\text{g})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{P}_{2(\text{g})}$, $\text{P}_{4(\text{g})}$, $\text{SiHCl}_{3(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{3(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{2(\text{g})}$, $\text{SiTe}_{(\text{g})}$, $\text{Te}_{(\text{g})}$ und $\text{SiH}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ Partialdrücke im transportrelevanten Bereich ($p_i \geq 10^{-5}$ bar) auf (Abb. 4.16a).

Geht man über zur Transportberechnung, zeigt die Modellierung die Abscheidung von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}$ in der Senke für beide Transportrichtungen. In der Darstellung der Transportwirksamkeit (Abb. 4.16b) sieht man die Wirkung von $\text{HCl}_{(\text{g})}$, $\text{SiHCl}_{3(\text{g})}$, $\text{P}_{2(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{3(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{2(\text{g})}$, $\text{Te}_{(\text{g})}$, $\text{SiH}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ und $\text{SiTe}_{(\text{g})}$ als Transportmittel ($\Delta(p(i)/p^*(L)) < 0$) und von $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$, $\text{P}_{4(\text{g})}$ und $\text{Te}_{2(\text{g})}$ als transportwirksame Gasphasenspezies ($\Delta(p(i)/p^*(L)) > 0$). Zur Beschreibung des Transports mit einem einzigen Transportgleichgewicht wurden die sekundären Gleichgewichte (4.20 – 4.26) berücksichtigt und von der Nettogleichung abgezogen. Der exotherme chemische Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}$ lässt sich dann mit Gleichung (4.27) beschreiben:



Mit dem hier verwendeten Datensatz wurde anschließend die Modellierung des chemischen Transports von T_2 nach T_1 wiederholt, um zu überprüfen, ob hier auch wasserstoffhaltige Gasphasenspezies am Transportgeschehen beteiligt sind. Es zeigt sich jedoch, dass der Mechanismus für diese Transportrichtung unverändert bleibt. Auf den endothermen Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}$ haben die wasserstoffhaltigen Gasphasenspezies demnach keinen Einfluss.

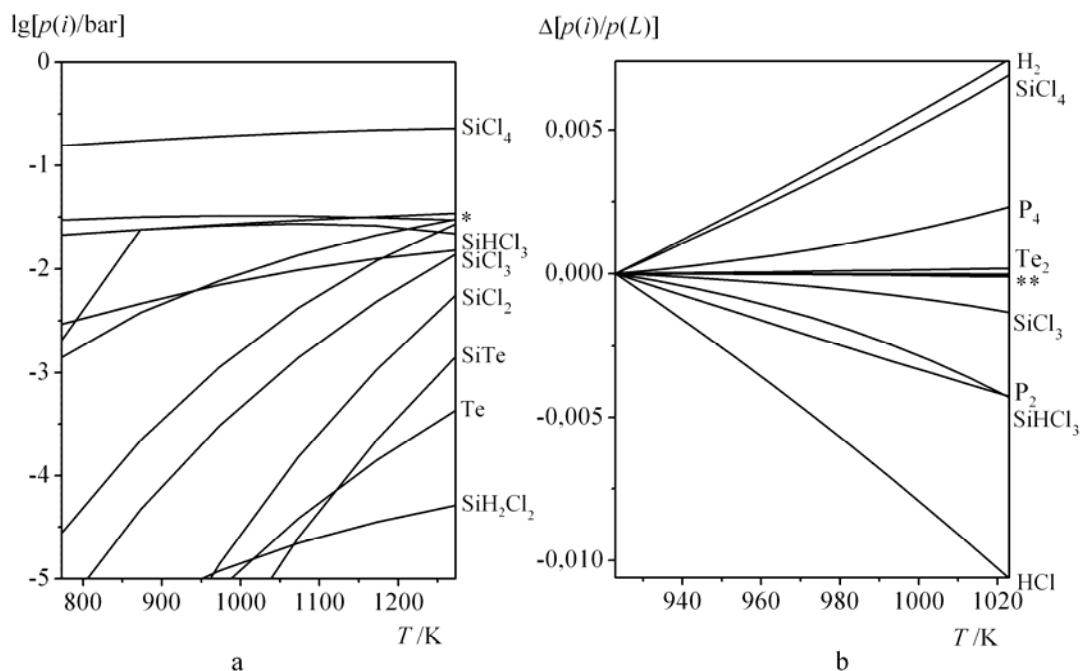


Figure 4.16: a: Gasphasenzusammensetzung über dem quinternären System Si/P/Te/Cl/H, berechnet mit Tragmin [132], * von oben nach unten: $\text{Te}_{2(\text{g})}$, $\text{HCl}_{(\text{g})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{P}_{2(\text{g})}$, $\text{P}_{4(\text{g})}$, gezeigt ist der transportrelevante Bereich, niedrigere Partialdrücke ($10^{-5} \text{ bar} > p > 10^{-10} \text{ bar}$) zeigen die Gasphasenspezies $\text{TeCl}_{2(\text{g})}$, $\text{PH}_{3(\text{g})}$, $\text{Cl}_{(\text{g})}$, $\text{PCl}_{3(\text{g})}$ und $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, b: Berechnete Transportwirksamkeiten [132] für den chemischen Transport von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}$ von T_2 nach T_1 , $T_1 < T_2$, ** von oben nach unten: $\text{SiH}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$, $\text{SiTe}_{(\text{g})}$, $\text{Te}_{(\text{g})}$, $\text{SiCl}_{2(\text{g})}$.

4.3.8 Modellierung des chemischen Transports unter Berücksichtigung der Phasenbreite von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$

Mit den erhaltenen thermodynamischen Daten von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}$, $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5(\text{s})}$, $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{7(\text{s})}$, $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5(\text{s})}$ und $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_{6(\text{s})}$ wurde der chemische Transport erneut unter Berücksichtigung von chlor- und wasserstoffhaltigen Gasphasenspezies modelliert. Dabei ergab sich grundsätzlich das gleiche Bild wie bei der Modellierung des Transports von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(\text{s})}$, das heißt, der Transport aller Phasen von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, läuft mit $\text{HCl}_{(\text{g})}$ als Transportmittel, der von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, mit $\text{SiCl}_{4(\text{g})}$ als Transportmittel ab. Die Zusammensetzung der in der Senke abgeschiedenen Phase ist dabei jeweils vom Gradienten abhängig, jedoch lassen sich für die beiden Transportrichtungen gegenläufige Trends erkennen. Beim Transport von T_1 nach T_2 bilden sich mit zunehmendem Gradienten in der Senke Phasen mit geringerem Tellur- und Phosphorgehalt und damit steigendem Siliciumgehalt. Wie im Experiment beobachtet, zeigt auch die Rechnung keinen Transport für tellurarme Ausgangszusammensetzungen mit $x < 7$. Dies lässt sich durch den mit $p(i) \leq 10^{-4} \text{ bar}$ geringen Partialdruck der transportrelevanten Spezies $\text{Te}_{2(\text{g})}$ und $\text{P}_{4(\text{g})}$ im betrachteten

Temperaturbereich erklären (vgl. Abb. 4.14). Nur die Komponente Silicium hat eine ausreichend hohe Gasphasenlöslichkeit und in der Senke wird demnach elementares Silicium abgeschieden. Bei umgekehrter Transportrichtung ($T_2 \rightarrow T_1$, $T_2 > T_1$) ist der Effekt genau umgekehrt, je höher der Gradient, desto tellur- und phosphorreicher und damit siliciumärmer sind die abgeschiedenen Kristalle. Beide Effekte lassen sich bei Betrachtung des Zustandsbarogramms (Abb. 4.14) leicht verstehen. Bei einem Temperaturgradienten von 100 K durchquert man die Existenzgebiete mehrerer Phasen, so dass Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auskondensiert werden. Beim Transport von T_2 nach T_1 geschieht dies von links nach rechts, das heißt, der Tellur- und Phosphorgehalt nimmt zu. In Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung kann es dabei sogar zum Erreichen des Existenzbereichs von flüssigem Tellur kommen, wie auch im Experiment beobachtet wurde. In der anderen Transportrichtung, also von T_1 nach T_2 , wird das Barogramm von rechts nach links durchquert und der Tellur- und Phosphorgehalt nimmt mit zunehmendem Gradienten ab.

Weiterhin zeigt die Modellierung Abweichungen der Bodenkörperzusammensetzung im Quellenraum von den verwendeten Ausgangszusammensetzungen. Beim exothermen Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, sinkt der Siliciumgehalt des Bodenkörpers durch Auflösung von Silicium vor allem als $\text{SiCl}_{4(g)}$ in die Gasphase. Derselbe Prozess läuft natürlich auch beim Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, ab, wird jedoch bei hohem Tellur- und Phosphorgehalt durch die Zersetzung des Clathrats unter Phosphor- und Tellurabgabe überlagert. Daher zeigt die Modellierung für die Ausgangszusammensetzungen $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ und $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ eine Anreicherung mit Silicium, für $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ keine signifikante Veränderung der Zusammensetzung und für $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$ und $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6$ eine Siliciumabreicherung des Bodenkörpers. Tabelle 7.3 und 7.4 im Anhang 7.5 zeigen die Ergebnisse der Modellierung für alle untersuchten Ausgangszusammensetzungen in beiden Transportrichtungen.

Abbildungen 4.17a und 4.17b zeigen die Abhängigkeit des Zusammensetzungsparameters $x_{(\text{Si/P})}$ vom Temperaturgradienten für beide Transportrichtungen und die Ausgangszusammensetzungen $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$, $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ und $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ und geben somit die beschriebenen Trends wider. Die Darstellung eines zweiten Zusammensetzungsparameters ist nicht notwendig, da immer $x_{(\text{P/Te})} = 2$ gilt. Im verwendeten Program Tragmin [132] berechnet sich der so dargestellte Zusammensetzungsparameter aus der ε -Beziehung (4.28), mit der im erweiterten Transportmodell — das im Programm Tragmin implementiert ist — die Konstanz des Stoffstroms beschrieben wird.

$$\left(\frac{p_B^* - x_1 p_A^*}{p_L^*} \right)_{T_2} = \left(\frac{p_B^* - x_1 p_A^*}{p_L^*} \right)_{T_1} \equiv \varepsilon = \text{konstant}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(\frac{p_B^*}{p_L^*} \right)_{T_2} - \left(\frac{p_B^*}{p_L^*} \right)_{T_1}}{\left(\frac{p_A^*}{p_L^*} \right)_{T_2} - \left(\frac{p_A^*}{p_L^*} \right)_{T_1}} = x_{T_1} \quad (4.28)$$

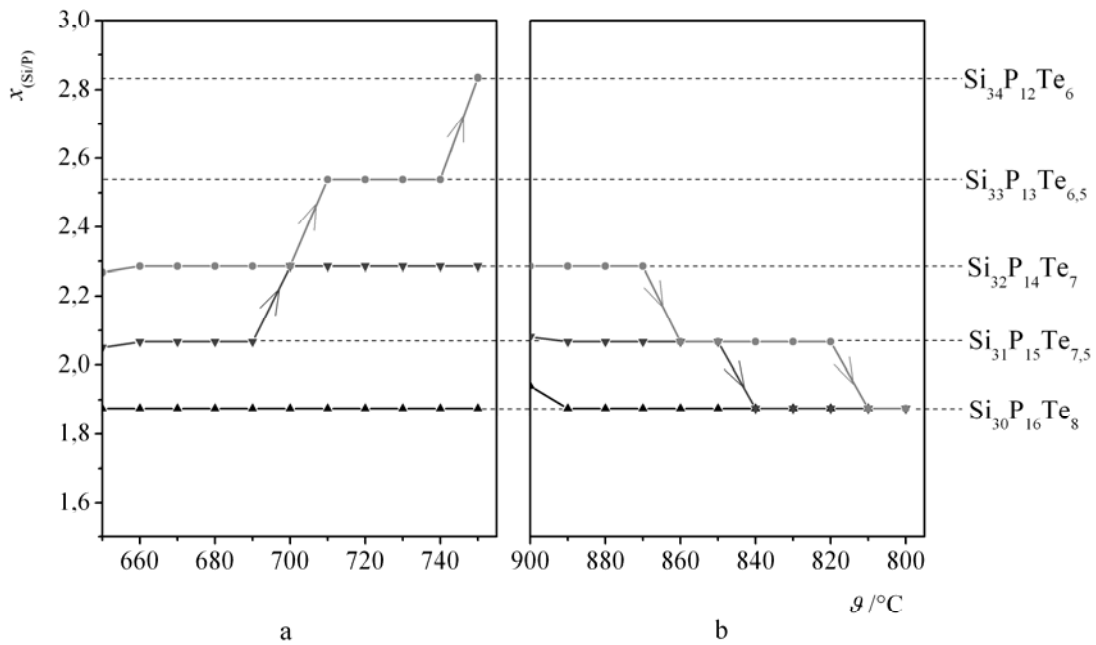


Abbildung 4.17: Verlauf des Zusammensetzungsparameters $x_{(Si/P)}$ mit steigendem Gradienten für a: den Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, und b: den Transport von T_2 nach T_1 für die Ausgangszusammensetzungen $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ (▲), $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ (▼) und $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ (●).

4.4 Vergleich der Ergebnisse aus Transportexperimenten und thermodynamischer Modellierung

Vergleicht man die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung mit denen der Kristallstrukturanalysen, so erkennt man unter Berücksichtigung realer Versuchsbedingungen gute Übereinstimmungen für den Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$ (Tabelle 4.5). Die im Experiment gefundene Zunahme des Tellurgehalts wird von der Modellierung korrekt wiedergegeben, auch wenn die exakten berechneten und experimentell bestimmten Zusammensetzungen voneinander abweichen. Das liegt zum einen daran, dass der reale

Temperaturgradient im Zwei-Zonen-Ofen nie dem idealen eingestellten stufenförmigen Gradienten entspricht, sondern durch thermische Strahlung abgeschwächt wird und so in Abhängigkeit vom Abstand zur Ofenmitte und damit auch entlang der Transportampulle variiert (Abb. 4.18). Damit variiert auch die Zusammensetzung der gebildeten Kristalle entlang der Ampulle. Da die Kristalle des Clathrats jedoch nicht an der Glaswand hafteten, kam es beim Aufbrechen der Ampulle immer zur Vermischung aller Kristalle, so dass es nicht möglich war, gezielt Kristalle aus der Ampullenspitze (dem Ort des höchsten Gradienten) auszuwählen. Da angenommen wird, dass der reale Gradient etwa 20 K unter dem idealen liegt, ist die berechnete Zusammensetzung für diesen Gradienten in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Zusätzlich ist natürlich die Beschreibung einer kontinuierlichen Phasenbreite durch fünf diskrete Zusammensetzungen eine relativ grobe Näherung. So liegt etwa die beim Transport ausgehend von $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ erhaltene Zusammensetzung $\text{Si}_{30,54}\text{P}_{15,46}\text{Te}_{7,73(2)}$ genau zwischen den zwei zur Modellierung verwendeten Phasen liegt. Der ansteigende Tellurgehalt beim Transport ausgehend von dieser Verbindung kann in der Modellierung nicht exakt beschrieben, sondern nur durch die Kondensation von $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8(s)}$ wiedergegeben werden.

Ein weiterer Aspekt, der im Experiment zum Erhalt tellurärmerer Kristalle führt, als in der Modellierung wiedergegeben wird, ist das Auftreten eines instationären Transports. Das heißt, durch den Abtransport von Phasen, die eine andere Zusammensetzung als der Quellenbodenkörper aufweisen, wird auch dessen Zusammensetzung sukzessive geändert. Im vorliegenden Fall werden tellur- und phosphorreichere Kristalle gebildet, der Bodenkörper verarmt demnach im Laufe des Experiments an Tellur und Phosphor und wird reicher an Silicium, bewegt sich also innerhalb der Phasenbreite des Clathrats in Richtung elementarem Siliciums. Da der überschrittene Bereich des Barogramms aber durch den konstanten Temperaturgradienten gleich bleibt, kondensieren nach längerer Zeit tellurärmere Kristalle aus als zu Beginn des Experiments. Dieser Effekt wird jedoch bei Berechnungen mit dem Programm Tragmin [132] nicht wiedergegeben, da dieses Programm auf dem erweiterten Transportmodell [229] beruht und so nur die zu Transportbeginn in der Quelle gebildete Gasphasenzusammensetzung bestimmt, diese Gasphase in die Senke überführt und dann den Gleichgewichtszustand bei der Senktemperatur und damit die dort kondensierende feste Phase berechnet. Um die Änderung der Bodenkörperzusammensetzung zu berücksichtigen, müsste zum kooperativen Transportmodell [230], wie es zum Beispiel im Programm CVTrans [231] implementiert ist, übergegangen werden. Bei diesem Modell wird die Stoffmenge der in der Senke kondensierten Phase berücksichtigt, daraus die neue Bodenkörperzusammensetzung berechnet und so ein neuer Zyklus der Transportberechnung gestartet. Dieser Vorgang wird iterativ fortgesetzt, bis ein stationärer Zustand erreicht wird.

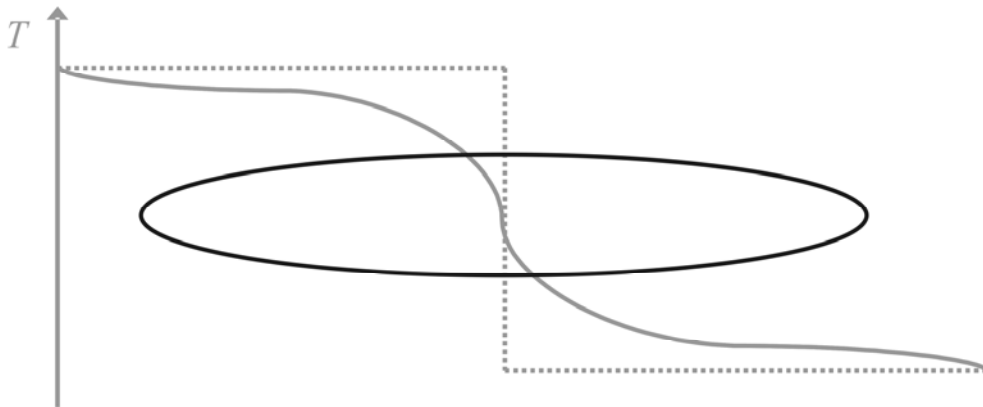


Abbildung 4.18: Skizze des Verlaufs eines realen (durchgezogene Linie) und eines idealen (gepunktete Linie) Temperaturgradienten in einem Zwei-Zonen-Ofen.

Für den exothermen Transport ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung nicht eindeutig gegeben. Die Modellierung erklärt zwar, warum bei einer Startzusammensetzung entsprechend der tellur- und phosphorreichen Grenze des Homogenitätsgebiets von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$, also für $x = 8$, durch den chemischen Transport deutlich tellurärmere Kristalle ($x \approx 7,6$) gewonnen werden, liefert aber keine Erklärung dafür, dass auch von anderen Ausgangsgemengen aus Kristalle ähnlicher Zusammensetzung erhalten wurden. Denkbar ist, dass im Transportmechanismus weitere, z.B. ternäre Gasphasenspezies eine Rolle spielen, die in der Modellierung nicht enthalten sind. Diese könnten einen konkurrierenden Transportmechanismus bewirken, der nicht in direktem Zusammenhang zum Zersetzungsdruck des Clathrats steht und so einen anderen Einfluss auf die erhaltene Zusammensetzung haben. Aufschluss über tatsächlich auftretende Gasphasenspezies könnten beispielsweise Messungen der Gasphasenzusammensetzung im System Si/P/Te/Cl mittels Knudsenzelle-MS liefern, wie sie auch im System Ti/P/Te/Cl durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 2.2.5).

Tabelle 4.5: Vergleich von Ausgangszusammensetzungen, über Einkristalldiffraktometrie bestimmte Zusammensetzungen für ausgewählte Einkristalle und durch thermodynamische Modellierung mit Tragmin [132] berechnete Zusammensetzungen, oben: Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, unten: Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$.

Ausgangsgemeinde	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$
Zusammensetzung (Einkristalldiffraktometrie)	$\text{Si}_{30,1503}\text{P}_{15,8498}\text{Te}_{7,9247(5)}$	$\text{Si}_{30,54}\text{P}_{15,46}\text{Te}_{7,73(2)}$	$\text{Si}_{31,184}\text{P}_{14,816}\text{Te}_{7,408(9)}$
Zusammensetzung (Thermodynamische Modellierung)	$\Delta T = -80 \text{ K:}$ $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ $\Delta T = -100 \text{ K:}$ /	$\Delta T = -80 \text{ K:}$ $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ $\Delta T = -100 \text{ K:}$ $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\Delta T = -80 \text{ K:}$ $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ $\Delta T = -100 \text{ K:}$ $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$

Ausgangsgemeinde	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$
Zusammensetzung (Einkristalldiffraktometrie)	$\text{Si}_{30,838}\text{P}_{15,162}\text{Te}_{7,579(5)}$	$\text{Si}_{30,782}\text{P}_{15,218}\text{Te}_{7,611(7)}$	$\text{Si}_{31,12}\text{P}_{14,88}\text{Te}_{7,44(1)}$
Zusammensetzung (Thermodynamische Modellierung)	$\Delta T = 60 \text{ K:}$ $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ $\Delta T = 80 \text{ K:}$ $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\Delta T = 60 \text{ K:}$ $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ $\Delta T = 80 \text{ K:}$ $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\Delta T = 60 \text{ K:}$ $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$ $\Delta T = 80 \text{ K:}$ $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$

Trotz dieser Unzulänglichkeiten in der thermodynamischen Modellierung des exothermen chemischen Transports verbessert diese das Verständnis für einige der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Ergebnisse:

- Sowohl durch Variation des Gradienten entlang der Transportstrecke als auch durch zeitliche Änderung der Bodenkörperzusammensetzung während des Transports entstehen Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzung, die die starken Schwankungen des Gitterparameters a bei unterschiedlichen Proben gleicher Startzusammensetzung erklären.
- Beim Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, weisen die transportierten Spezies geringere Gitterparameter, also höheren Tellurgehalt, auf als die von gleicher Ausgangszusammensetzung in anderer Transportrichtung erhaltenen Proben, da sie durch den Transport an Tellur (und Phosphor) angereichert werden.
- Beim Transport von T_1 nach T_2 , $T_2 > T_1$, weisen die transportierten Spezies höhere Gitterparameter, also geringeren Tellurgehalt, auf als die zugehörigen Bodenkörper.

Diese Beobachtung spricht für die Abreicherung mit Tellur wie sie in der Modellierung berechnet wurde; demnach könnten die untersuchten Einkristalle eventuell nur zufällig (z.B. durch die Inhomogenität innerhalb einer Probe) von diesem Trend abweichen.

- Durch den geringen Zersetzungsdruck des Clathrats für $x < 7$ bei niedrigen Temperaturen und damit geringer Gasphasenlöslichkeit der Komponenten Tellur und Phosphor ist der Tieftemperaturtransport ungeeignet für die Synthese des Clathrats an der unteren Phasengrenze. Dementsprechend ist die Synthese mittels endothermen Transports von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, günstiger. Trotz der immer stattfindenden Anreicherung mit Tellur und Phosphor lassen sich alle Zusammensetzungen erhalten, dabei ist es für die Synthese des Clathrats mit geringem Tellurgehalt ($x = 6$) notwendig aus dem Zweiphasengebiet $\text{Si(s)}/\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ zu starten.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die ternären Systeme Ti/P/Te, Ce/P/Te und Si/P/Te hinsichtlich der Existenz neuer Verbindungen untersucht und diese Verbindungen insbesondere in Bezug auf ihre thermochemischen und ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert sowie deren Kristallstrukturen bestimmt. Die Motivation der Arbeit lag darin, beispielhaft an diesen Systemen Methoden zur Syntheseoptimierung unter Berücksichtigung von Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten darzustellen. Daher erfolgten umfangreiche experimentelle Untersuchungen und thermodynamische Modellierungen dieser Gleichgewichte.

Die Synthese der Verbindung Ti_2PTe_2 konnte unter Berücksichtigung ihrer thermischen Zersetzung optimiert werden. Durch thermodynamische Modellierung des ternären Systems Ti/P/Te sowie der zu Grunde liegenden binären Systeme Ti/Te und Ti/P gelang in Kombination mit Thermogravimetrie- und Gesamtdruckmessungen die Aufklärung des komplexen Zersetzungsmechanismus dieser Phase. Thermodynamische Modellierungen erfolgten auch in den quaternären Systemen Ti/P/Te/Cl und Ti/P/Te/O, wodurch sowohl der Mechanismus des chemischen Transports von Ti_2PTe_2 unter Einsatz von TeCl_4 als auch der der thermitanalogen Bildung von Ti_2PTe_2 neben Ti_2O_3 eindeutig charakterisiert wurden. Durch Kombination von XANES-Messungen, Messungen des elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität wurde nachgewiesen, dass in Ti_2PTe_2 Ti^{4+} -Kationen und freie Elektronen gemäß der Summenformel $(\text{Ti}^{4+})_2\text{P}^{3-}(\text{Te}^{2-})_2\text{e}^-$ vorliegen. Bandstrukturrechnungen weisen darauf hin, dass es sich beim Ti_2PTe_2 um ein zwei-dimensionales Metall handelt, das in der hexagonalen *ab*-Ebene metallische Leitfähigkeit zeigt, senkrecht dazu jedoch halbleitende Eigenschaften aufweisen müsste.

Im ternären System Ce/P/Te konnten drei neue Phosphidtelluride identifiziert werden: $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$, $x \leq 1$, $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ und $\text{CeP}_y\text{Te}_{2-y}$. Die letzten beiden Verbindungen sind strukturell eng miteinander verwandt und wurden daher in der vorliegenden Arbeit als phosphorreiche bzw. phosphorarme Variante derselben Verbindung behandelt. Die Phasengrenzen dieser Verbindungen sind noch nicht geklärt. Mittels Rietveld-Verfeinerung an Röntgenpulverdiffraktogrammen wurde nachgewiesen, dass $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ im PbFCl-Typ kristallisiert, wobei im planaren 4^4 -Netz dieser Struktur Phosphor- und Tellurionen eine Mischbesetzung zeigen. Theoretische Überlegungen lassen jedoch vermuten, dass die Verbindung eine Überstruktur des PbFCl-Typs aufweist, die durch Bildung polyanionischer Verbände entsteht. Die

vollständige Lokalisierung der Elektronen in dieser Verbindung wurde durch Messung des elektrischen Widerstands bestätigt, der eindeutig halbleitendes Verhalten zeigte. Die Einkristallzucht von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ gelang nicht, Versuche dazu mittels chemischen Transports führten zum Erhalt zweier Phasen, die das Transportmittel Iod und teilweise Silicium enthalten, jedoch strukturell eng mit $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ verwandt sind.

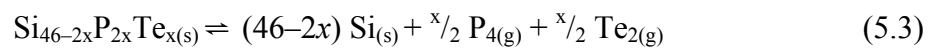
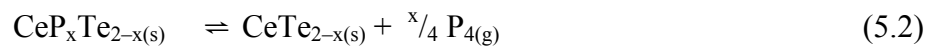
$\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ kristallisiert wie die Randphase Ce_3Te_4 im Th_3P_4 -Typ [169] mit Mischbesetzung von Phosphor und Tellur auf der Anionenposition. Die physikalischen Eigenschaften von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ variieren mit x , das heißt bei $x = 0$ liegt metallische Leitfähigkeit vor [179], bei $x = 1$ erhält man einen Halbleiter, dazwischen kommt es in der Nähe von $x = 0,5$ zum Metall-Halbleiter-Übergang.

Nach Abschätzung der thermodynamischen Daten der binären Randphasen und thermodynamischer Modellierung des binären Systems Ce/Te erfolgten Modellierungen des ternären Systems Ce/P/Te ohne Berücksichtigung der Phasenbreiten der drei ternären Verbindungen. Erste Messungen des Gesamtdrucks von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ zeigen eindeutig, dass diese Verbindung sich unter Abgabe von Phosphor in die Gasphase zersetzt. Auf Grund der Ergebnisse der Modellierung konnte ein Mechanismus für die Zersetzung beschrieben werden, der durch thermogravimetrische Untersuchungen überprüft werden muss.

Im System Si/P/Te wurde das kationische Typ-I-Clathrat $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$, $6 \leq x \leq 8$, synthetisiert. Die Kristallzucht von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ ist durch chemischen Transport durch Zugabe von $\text{TeCl}_{4(s)}$ zum Reaktionsgemisch in zwei Transportrichtungen möglich. Die Aufklärung der dabei ablaufenden Festkörper-Gasphasengleichgewichte gelang mittels thermodynamischer Modellierung der Systeme Si/P/Te/Cl und Si/P/Te/Cl/H. Bei hohen mittleren Temperaturen erfolgt der endotherme Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$ mit $\text{SiCl}_{4(g)}$ als Transportmittel. Bei niedrigen mittleren Temperaturen wird $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ exotherm von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, mit $\text{HCl}_{(g)}$ als Transportmittel transportiert. Der dazu benötigte Wasserstoff stammt aus an der Ampulle anhaftendem Wasser. Die Modellierung zeigt, dass beim endothermen Transport immer eine Anreicherung der Kristalle mit Tellur gegenüber dem Bodenkörper erfolgt. Dieses Ergebnis deckt sich mit experimentellen Beobachtungen an Einkristallen, die aus Transportexperimenten mit variabler Ausgangsbodenkörperzusammensetzung gewonnen wurden.

Die thermischen Eigenschaften der hier untersuchten Verbindungen zeigen deutliche Unterschiede sowohl in der Zersetzungstemperatur als auch im -mechanismus. Ti_2PTe_2 zersetzt sich ab $\vartheta = 700^\circ\text{C}$ unter Abgabe von $\text{Te}_{2(g)}$ in die Gasphase, so dass $\text{Ti}_2\text{P}_{(s)}$ als

Endprodukt der Zersetzung resultiert (Gleichung 5.1). $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ hat eine viel geringere thermische Stabilität. Die Zersetzung beginnt schon bei $\vartheta \approx 350^\circ\text{C}$ und verläuft unter Phosphorabgabe, wie in Gleichung (5.2) allgemein formuliert. Das Clathrat $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ schließlich ist deutlich stabiler, seine thermische Zersetzung beginnt erst bei $\vartheta \approx 1000^\circ\text{C}$, wobei die Zersetzungstemperatur stark von der Zusammensetzung abhängt. Hier gehen Phosphor und Tellur gleichermaßen in die Gasphase über, so dass nur elementares Silicium im Bodenkörper verbleibt (Gleichung 5.3).



Selbst die inzwischen entdeckte Verbindung Zr_2PTe_2 [232], die isotyp zum Ti_2PTe_2 kristallisiert, zeigt ein anderes Zersetzungsverhalten als Ti_2PTe_2 . Sie zersetzt sich bei deutlich höheren Temperaturen ($\vartheta > 1000^\circ\text{C}$) unter Phosphor- und Tellurabgabe, so dass eine zirkoniumreichere Verbindung $\text{Zr}_{2+\delta}\text{PTe}_2$ resultiert [232]. Diese Unterschiede in der thermischen Stabilität und im Zersetzungsmechanismus zeigen deutlich, dass es kein universelles Konzept für die Synthese von Phosphidtelluriden gibt. Vielmehr erfordert jede neue Verbindung eine Syntheseoptimierung auf Basis ihrer thermochemischen Eigenschaften, die durch gezielte Untersuchungen bestimmt werden müssen. Tendenziell lässt sich jedoch festhalten, dass die Synthese aus den Elementen durch Temperung im Bereich von $\vartheta = 800^\circ\text{C}$ und anschließendes Abkühlen unter die Zersetzungstemperatur der jeweiligen Phase gelingt. Dabei sind grundsätzlich lange Zeiten zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts nötig, so dass die Synthesen dementsprechend langsam durchgeführt werden müssen.

6 *Literatur*

- [1] H. Kleinke, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1873.
- [2] H. Kleinke, *Chem. Commun.* **2000**, 2000, 1941.
- [3] H. Kleinke, *J. Alloys Compd.* **2002**, 336, 132.
- [4] A. J. Foecker, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 69.
- [5] T. K. Reynolds, J. G. Bales, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4746.
- [6] A. J. Klein Haneveld, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1969**, 18, 123.
- [7] P. Jensen, A. Kjekshus, *J. Less Common Met.* **1967**, 13, 357.
- [8] K. Deneke, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 333, 201.
- [9] R. L. Stegman, E. A. Peretti, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 1589.
- [10] S. S. Abdul Noor, *J. Appl. Phys.* **1987**, 68, 3549.
- [11] F. K. Lotgering, E. W. Gorter, *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, 3, 238.
- [12] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, S. Quezel, J. M. Effantin, D. Delacôte, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, 31-34, 398.
- [13] Y. C. Wang, K. M. Poduska, R. Hoffmann, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2001**, 314, 132.
- [14] T. K. Reynolds, R. F. Kelley, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2004**, 366, 136.
- [15] M. N. Abdusalyamova, A. G. Chuiko, A. Yu. Golubkov, S. I. Popov, L. S. Parfenova, A. Prokofiev, I. A. Smirnov, *J. Alloys Compd.* **1994**, 205, 107.
- [16] W.-S. Kim, G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **1991**, 29, 401.
- [17] P. Terzieff, H. Ipsen, *Monatsh. Chem.* **1992**, 123, 35.
- [18] F. Hulliger, *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 259.
- [19] R. Ferro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 275, 20.
- [20] H. J. Whitfield, *J. Solid State Chem.* **1981**, 39, 209.
- [21] F. Hulliger, *Z. Naturforsch.* **1981**, B36, 463.
- [22] F. Hulliger, T. Siegrist, *Mater. Res. Bull.* **1981**, 16, 1245.
- [23] A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand.* **1979**, A33, 609.
- [24] J. Leciejewicz, A. Zygmunt, *Phys. Status Solidi* **1972**, A13, 657.
- [25] R. M. Imamov, I. I. Petrov, *Kristallografiya* **1968**, 13, 412.
- [26] A. Kjekshus, W. E. Jamison, *Acta Chem. Scand.* **1971**, A25, 1715.
- [27] H. Hahn, D. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 303, 147.
- [28] R. B. Beeken, J. W. Schweitzer, *Phys. Rev.* **1981**, B23, 3620.
- [29] F. Hulliger, G. W. Hull Jr., *Solid State Commun.* **1970**, 8, 1379.
- [30] A. Wojakowski, *J. Less Common Met.* **1985**, 107, 155.

- [31] D. Pietraszko, K. Lukaszewicz, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1975**, 23, 337.
- [32] A. Mosset, Y. P. Jeannin, *J. Less Common Met.* **1972**, 26, 285.
- [33] W. Bensch, W. Heid, *J. Alloys Compd.* **1995**, 224, 220.
- [34] C.-C. Wang, C. Eylem, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 390.
- [35] A. Mosset, Y. Jeannin, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 124.
- [36] F. Q. Huang, P. Brazis, C. R. Kannewurf, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3176.
- [37] F. Q. Huang, C. Flaschenriem, P. Brazis, C. R. Kannewurf, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3194.
- [38] F. Hulliger, R. Schmelzer, D. Schwarzenbach, *J. Solid State Chem.* **1977**, 21, 371.
- [39] F. Hulliger, *J. Less Common Met.* **1968**, 16, 113.
- [40] R. Wawryk, A. Wojakowski, A. Pietraszko, Z. Henkie, *Solid State Commun.* **2005**, 133, 295.
- [41] W. Jeitschko, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2565.
- [42] P. C. Donohue, P. E. Bierstedt, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2690.
- [43] M. Jansen, M. Voss, H. J. Deiseroth, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1023; M. Jansen, M. Voss, H. J. Deiseroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 11, 965.
- [44] H. C. J. de Decker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1941**, 60, 413.
- [45] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 677.
- [46] M. Moebs, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 39.
- [47] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, K. H. Jost, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 1219.
- [48] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1593.
- [49] A. Dimitrov, B. Ziemer, W. D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2588; A. Dimitrov, B. Ziemer, W. D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem. Int. ed.* **2003**, 42, 2484.
- [50] Y. C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 574.
- [51] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1326.
- [52] C. C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2056.
- [53] S. van Houten, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 156.
- [54] R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, B. Engelen, K. Boldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1637.
- [55] A. Vos, R. Olthof, F. van Bolhuis, R. Botterweg, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 864.
- [56] W. Hilmer, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 1229.
- [57] E. Keulen, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 323.

- [58] G. R. Burns, J. R. Rollo, J. D. Safrati, K. R. Morgan, *Spectrochim. Acta* **1991**, *A47*, 811.
- [59] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.* **1971**, *A1971*, 245.
- [60] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1832.
- [61] R. Blachnik, H.-P. Baldus, P. Lönneke, B. W. Tattershall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 620; R. Blachnik, H.-P. Baldus, P. Lönneke, B. W. Tattershall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 605.
- [62] R. Blachnik, P. Loennecke, K. Boldt, B. Engelen, *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 659.
- [63] M. Ruck, D. Hoppe, P. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 265.
- [64] A. Wojakowski, R. Wawryk, Z. Henkie, *Acta Phys. Pol.* **2001**, *B32*, 3493.
- [65] Z. Henkie, R. Wawryk, A. Wojakowski, A. Pietraszko, T. Cichorek, F. Steglich, *Acta Phys. Pol.* **2003**, *B34*, 1323.
- [66] T. Cichorek, Z. Henkie, P. Gegenwart, M. Lang, A. Wojakowski, M. Dischner, F. Steglich, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226 – 230*, 189.
- [67] F. Gascoin, J. Rasmussen, G. J. Snyder, *J. Alloys Compd.* **2007**, *427*, 324.
- [68] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **2008**, *453*, 376.
- [69] C. Day, *Phys. Today* **2008**, *61*, 11.
- [70] Diamond 3.1f, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Klaus Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn 2008.
- [71] H. P. Baldus, R. Blachnik, *Z. Naturforsch.* **1990**, *B45*, 1605.
- [72] J. Drowart, C. E. Myers, R. Szwarc, A. Vander Auwera-Mahieu, O. M. Uy, *High Temperature Science* **1973**, *5*, 482.
- [73] R. O. Jones, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2942.
- [74] P. W. Lange, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 133.
- [75] H. A. Ullner, *Annalen der Physik* **1968**, *476*, 45.
- [76] H. W. Shu, S. Jaulmes, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 1509.
- [77] M. M. Stasova, *Zh. Strukt. Khim.* **1967**, *8*, 655.
- [78] V. Agafonov, N. Rodier, R. Ceolin, R. Bellissent, C. Bergman, J. P. Gaspard, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 1141.
- [79] K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga, N. Yamada, *Acta Crystallogr.* **2005**, *B61*, 492.
- [80] K. Yamana, K. Kihara, T. Matsumoto, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 147.
- [81] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V. Agafonov, *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 591.
- [82] G. J. Carron, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 338.
- [83] R. K. Quinn, *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 803.
- [84] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **1925**, *10*, 281.

- [85] M. J. Buerger, *Am. Mineral.* **1936**, *21*, 203.
- [86] F. Hulliger, *Nature* **1963**, *198*, 382.
- [87] F. Hulliger, *Nature* **1964**, *201*, 381.
- [88] F. Hulliger, E. Mooser, *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*, 429.
- [89] H. Hahn, W. Klingen. *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 494.
- [90] M. D. Banus, M. C. Lavine, *Mater. Res. Bull.* **1966**, *1*, 3.
- [91] T. A. Bither, P. C. Donohue, H. S. Young, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 300.
- [92] H. D. Lutz, Th. Schmidt, G. Wäschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *562*, 7.
- [93] F. Hulliger, *Crystal chemistry of the chalcogenides and pnictides of the transition elements*, Structure and Bonding Vol. 4, Springer Berlin / Heidelberg, 1968, 83.
- [94] D. Kaczorowski, H. Noël, N. Potel, A. Zygmunt, *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55*, 1363.
- [95] J.-P. Charvillat, D. Damien, A. Wojakowski, *Rev. Chim. Minér.* **1977**, *14*, 178.
- [96] F. Hulliger, *Nature* **1968**, *219*, 373.
- [97] G. Sfez, C. Adolphe, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1972**, *95*, 553.
- [98] E. DiMasi, B. Foran, M. C. Aronson, S. Lee, *Phys. Rev.* **1996**, *B54*, 13587.
- [99] Yuandong Wu, *Dissertation*, TU Dresden, 2002.
- [100] A. Schlechte, R. Niewa, M. Schmidt, G. Auffermann, Yu. Prots, W. Schnelle, D. Gnida, T. Cichorek, F. Steglich, R. Kniep, *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8*, 341.
- [101] R. K. Singhal, U. Chandra, K. B. Garg, *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, *123*, 311.
- [102] P. Roura-Bas, V. Vildosola, A. M. Llois, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, e468.
- [103] A. Zygmunt, A. Murasik, S. Ligenza, J. Leciejewicz, *Phys. Stat. Sol.* **1974**, *A22*, 75.
- [104] G. Kliche, *Z. Naturforsch.* **1986**, *B41*, 130.
- [105] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1.
- [106] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 297.
- [107] J. F. Rowland, E. J. Gabe, S. R. Hall, *Can. Mineral.* **1975**, *13*, 188.
- [108] S. Jörgens, D. Johrendt, A. Mewis, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2405.
- [109] K. Chondroudīs, J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2623.
- [110] C. R. Evenson IV, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2875.
- [111] C. R. Evenson IV, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2884.
- [112] R. F. Hess, K. D. Abney, J. L. Burris, H. D. Hochheimer, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2851.
- [113] M. Witschas, G. Regelsky, H. Eckert, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *215*, 226.

- [114] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2. Ed., Springer Verlag 1991.
- [115] Z. A. Munir, *Ceram. Bull.* **1988**, 67, 342.
- [116] H. C. Yi, J. J. Moore, *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 1159.
- [117] A.G. Merzhanov, *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, San Francisco, California, USA, 1990, 1.
- [118] R. W. Cahn, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 314.
- [119] J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 6249.
- [120] R. E. Treece, G. S. Macala, R. B. Kaner, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 9.
- [121] R. E. Treece, G. S. Macala, L. Rao, D. Franke, H. Eckert, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2745.
- [122] A. L. Hector, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 279.
- [123] R. F. Jarvis Jr., R. M. Jacubinas, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3243.
- [124] P. R. Bonneau, R. K. Shibao, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2511.
- [125] P. R. Bonneau, R. F. Jarvis Jr., R. B. Kaner, *Nature* **1991**, 349, 510.
- [126] P. R. Bonneau, R. F. Jarvis Jr., R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2127.
- [127] G. A. Shaw, D. E. Morrison, I. P. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 12, 1872.
- [128] P. Schmidt, *Prog. Solid State Chem.*, in Vorbereitung (Habilitation TU Dresden: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:14-ds-1200397971615-40549>)
- [129] H. Mayer, G. Pupp, *Z. Kristallogr.* **1977**, 145, 321.
- [130] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [131] H. Oppermann, O. Schneider, E. Wittig, *Chemische Technik* **1966**, 18, 433.
- [132] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnle, U. Steiner, GMIN-Version 5.0 *program package TRAGMIN for calculation of phase equilibria*, Dresden 2007. <http://www.chm.tu-dresden.de/anorg/tragmin/tragmin.shtml>
- [133] A. Suzuki, P.G. Wahlbeck, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1914.
- [134] O. Yu. Pankratova, N. Yu. Bobrovskaya, R. A. Zvinchuk, *Fizika, Khimiya* **1995**, 3, 80.
- [135] K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London 1974.
- [136] <http://web.archive.org/web/20031224214817/www2.bnl.gov/CoN/nuchart5.html>
- [137] J. L. Murray in *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., Ed. T.B. Massalski, ASM International Materials Park, Ohio 3, 1990, 2989.
- [138] P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2665.
- [139] H. Oppermann, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1309.

- [140] G. Eriksson, K. Hack, M. Philipps, C. Fullerton-Batten, ChemSage Version 4.2 - *Gibbs Energy Minimizer and Optimization Routine*, GTT Technologies, Herzogenrath 2000.
- [141] H. Cordes, R. Schmid-Fetzer, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 197.
- [142] P. Ehrlich, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, 260, 1.
- [143] F. Raaum, F. Gronvold, A. Kjekshus, H. Haraldson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 317, 91.
- [144] M. Chevreton, F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci.* **1962**, 255, 1275.
- [145] Y. Arnaud, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.* **1974**, 9, 54.
- [146] F. Gronvold, A. Kjekshus and F. Raaum, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 930.
- [147] H. Hahn, P. Ness, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 302, 17.
- [148] O. Kubaschewski, *Atomic Energy Reviews: Thermochemical Properties* **1983**, 9, 62.
- [149] M. E. Schlesinger, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4267.
- [150] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie GmbH Weinheim 1962.
- [151] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 242.
- [152] H. Oppermann, W. Reichelt, G. Krabbes, E. Wolf, *Kristall und Technik* **1977**, 12, 717.
- [153] D. Harker, *Z. Kristallogr.* **1934**, 89, 175.
- [154] A. H. Daane, R. E Rundle, H. G. Smith, F. H. Spedding, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 532.
- [155] J. A. Bland, S. J. Basinski, *Can. J. Phys.* **1961**, 39, 1040.
- [156] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570.
- [157] E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 189.
- [158] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2. Auflage, Interscience, New York 1956.
- [159] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rept.* **1958**, 13, 1.
- [160] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL98 User's Manual, Univ. of Torino 1998.
- [161] J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- [162] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, G. Borstel, *Compd. Mat. Science* **2004**, 29, 165.
- [163] S. V. Saviolov, A. N. Kuznetsov, B. A. Popovkin, V. N. Khrustalev, P. Simon, J. Getzschmann, Th. Doert, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 293
- [164] A. A. Isaeva, A. I. Baranov, Th. Doert, V. A. Kulbachinskii, P. V. Gurin, V. G. Kytin, V. I. Shtanov, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 4030.
- [165] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176, Code erhältlich bei <http://www.xcrysden.org/>.

- [166] A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1789.
- [167] L. Domange, J. Flahaut, M.-P. Pardo, A. N. Chirazi, M. Guittard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1960**, 250, 857.
- [168] M.-P. Pardo, J. Flahaut, L. Domange, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1963**, 256, 1793.
- [169] M. Zumbusch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 245, 402.
- [170] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Herausgeber: Nils Wiberg, Walter der Gruyter, Berlin, New York 1985.
- [171] S. Ono, K. Nomura, H. Hayakawa, *J. Less Common Met.* **1974**, 38, 119.
- [172] WinXPow 1.06, *Program for the Collection and the Evaluation of X-ray Powder Data*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 1999.
- [173] I. Ijjaali, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, i124.
- [174] Binary alloy phase diagrams, 2. Auflage, Editor: T. B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio 1990, 3, 2814.
- [175] J. S. Swinnea, H. Steinfink, L. R. Danielson, *J. Appl. Cryst.* **1987**, 20, 102.
- [176] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1949**, 2, 291.
- [177] J. Hormes, M. Pantelouris, G. B. Balazs, B. Rambabu, *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 945.
- [178] G. Kaindl, G. Schmiester, E. V. Sampathkumaran, P. Wachter, *Phys. Rev.* **1988**, B38, 10174.
- [179] O. A. Golikova, I. M. Rudnik, V. M. Sergeeva, M. M. Kazanin, E. N. Tkalenko, *Phys. Stat. Sol.* **1976**, A37, 199.
- [180] R. J. D. Tilley, *Understanding Solids*, John Wiley & Sons, Chichester 2004, S. 392.
- [181] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5, 17.
- [182] W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* **1985**, 171, 23.
- [183] F. A. Weber, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1833.
- [184] Fullprof 2000, *Program for Rietveld analysis*, J. Rodríguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, Gif sur Yvette, 2001.
- [185] WinPLOT, *Graphical User Interface for programs used in powder diffraction data analysis*, T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, Rennes, Grenoble 2008.
- [186] K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 155.
- [187] K. Stöwe, *J. Alloys Compd.* **2000**, 307, 101.
- [188] Y. Wang, L. D. Calvert, J. B. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 220.
- [189] I. Vedel, A. M. Redon, J. Rossat-Mignod, O. Vogt, J. M. Leger, *J. Phys.* **1987**, C20, 3439.
- [190] H. G. von Schnering, M. Wittmann, K. Peters, *Z. Kristallogr. – NCS* **1998**, 213, 460.

- [191] K. A. Gingerich, D. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 987.
- [192] T. Koyama, M. Yamawaki, *J. Nucl. Mater.* **1988**, *152*, 30.
- [193] Binary alloy phase diagrams, 2. Auflage, Editor: T. B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio 1990, 2, 1118.
- [194] I. Ijjaali, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3456.
- [195] M. H. Jung, A. Alsmadi, H. C. Kim, Y. Bang, K. H. Ahn, K. Umeo, A. H. Lacerda, H. Nakotte, H. C. Ri, T. Takabatake, *Phys. Rev.* **2003**, *B67*, 212504.
- [196] C. Luef, H. Flandorfer, H. Ipser, *Thermochim. Acta* **2004**, *417*, 47.
- [197] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagemuller, *Bull. Soc. Chim.* **1971**, *1971*, 379.
- [198] E. Reny, P. Gravereau, C. Cros, M. Pouchard, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2839.
- [199] G. K. Ramachandran, J. Dong, J. Diefenbacher, J. Gryko, R. F. Marzke, O. F. Sankey, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 716.
- [200] J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1967**, *B22*, 1080.
- [201] G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, J. Dong, O. F. Sankey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 626.
- [202] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 56.
- [203] P. Toulemonde, C. Adessi, X. Blase, A. San Miguel, J. L. Tholence, *Phys. Rev.* **2005**, *71*, 094504-1.
- [204] R. Kröner, K. Peters, H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. - NCS* **1998**, *213*, 667.
- [205] R. Kröner, K. Peters, H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. - NCS* **1998**, *213*, 669.
- [206] H. Menke, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1972**, *59*, 420.
- [207] H. Menke, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *395*, 223.
- [208] R. Nesper, J. Curda, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 369; R. Nesper, J. Curda, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 350.
- [209] E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, M. Pouchard, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 11233.
- [210] N. Jaussaud, M. Pouchard, P. Gravereau, S. Pechev, G. Goglio, C. Cros, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2210.
- [211] K. Kishimoto, K. Akai, N. Muraoka, T. Koyanagi, M. Matsuura, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 172106.
- [212] J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, F. Haarmann, W. Schnelle, U. Burkhardt, H. Borrmann, U. Schwarz, Yu. Grin, A. V. Shevelkov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5414.

- [213] K. Kishimoto, T. Koyanagi, K. Akai, M. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L746.
- [214] J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, U. Schwarz, H. Borrmann, A. V. Shevelkov, *Z. Kristallogr. - NCS* **2007**, *222*, 177.
- [215] A. San-Miguel, P. Mélinon, D. Connétable, X. Blasé, S. Yamanaka, J. P. Itié, *Phys. Rev.* **2002**, *B65*, 054109.
- [216] K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 923.
- [217] H. G. von Schnering, R. Kröner, H. Menke, K. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. – NCS* **1998**, *213*, 677.
- [218] R. Kröner, K. Peters, H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. – NCS* **1998**, *213*, 671.
- [219] H. G. von Schnering, H. Menke, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 30; H. G. von Schnering, H. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 43.
- [220] International Tables for Crystallography, A: Space Group Symmetry, 5. Auflage, Editor: Th. Hahn, Kluwer academic publishers, Dordrecht, Boston, London 2002.
- [221] L. G. Akselrud, P. Y. Zavalij, Yu. N. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, *133-136*, 335.
- [222] J. V. Zaikina, *persönliche Mitteilung*.
- [223] R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1985**, *6*, 262.
- [224] Ya. A. Ugai, L. I. Sokolov, E. G. Goncharov, V. S. Makarov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1987**, *32*, 727; *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, *32*, 1198.
- [225] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Inorganic Substances, VCH, Weinheim 1989.
- [226] H. Schmalzried, A. Navrotsky, Festkörperthermodynamik, VCH, Weinheim, 1975.
- [227] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Crystal Growth* **1982**, *57*, 585.
- [228] P. Bolte, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2077.
- [229] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Crystal Growth* **1983**, *64*, 353.
- [230] R. Gruehn, H.-J. Schweizer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 80; R. Gruehn, H.-J. Schweizer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 82.
- [231] CVTRANS, R. Glaum, O. Trappe, *Programm zur Modellierung chemischer Transportexperimente*, Universität Gießen, 1999.
- [232] K. Tschulik, M. Binnewies, E. Milke, St. Hoffmann, P. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [233] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, 3. Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart 1975.

- [234] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7156; M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6996.
- [235] X-Red-32 1.01, *Program for Data Reduction*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 2001.
- [236] X-Shape 1.06, *Program for Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 1999.
- [237] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

7 Anhang

7.1 Verwendete Chemikalien

	Reinheit	Hersteller
Ti	99,9 %	Alfa Aesar
Ce	99,9 % metal basis	TBL-Kelpin
Si	99,7 %	Merck
P _(rot)	99 %, gewaschen nach [233]	ABCR
Te	99,8 %	Acros
TeO ₂	99,99 %	Alfa Aesar
P ₂ O ₅	98,5 %, sublimiert	Riedel-de-Haën
Te ₈ O ₁₀ (PO ₄) ₄		Eigene Synthese nach [129]
H ₃ PO ₄	p. A	Merck
TeCl ₄	sublimiert	Eigene Synthese aus Te _(s) + Cl _{2(g)}
I ₂	99 %, doppelt sublimiert über BaO ₂	Merck
TiTe ₂		Eigene Synthese aus Ti + Te, 550 °C
Ti ₂ Te ₃		Eigene Synthese aus Ti + Te, 550 °C
CeP		Eigene Synthese aus Ce + P, 700 °C
CeP ₂		Eigene Synthese aus Ce + P, 10 mol-% P-Überschuss, 700 °C
CeTe ₂		Eigene Synthese nach [187]
SiP ₂		Eigene Synthese nach [234]
Sn	Chemisch rein	Merck

7.2 Verwendete Geräte

Gesamtdruck		Membrannullmanometer, Eigenbau nach [131]
Gasphasentransport		Transportwaage, Eigenbau nach [130]
Thermische Analyse		
	TG	Netzsch STA 409PC Netzsch STA 449C
	DSC zur C_p -Messung	Setaram DSC 111, Messung nach Tian-Calvet Netzsch DSC 404, Scheibenmessprinzip
Massenspektrometrie		Varian MAT 212, EI 70 eV, $m/z \leq 350$
Röntgenabsorption		Beamline E4 HASYLAB, DESY, Hamburg Si(111) Monochromator, Ge-Fluoreszenz-Detektor
Röntgenbeugung		
	Pulver	Stoe StadiP, Cu- $K\alpha_1$, Transmissionsgeometrie Huber G670 Cu- $K\alpha_1$, Transmissionsgeometrie
	Einkristall	Stoe IPDS-I, Mo- $K\alpha$, Graphitmonochromator Stoe IPDS-II, Mo- $K\alpha$, Graphitmonochromator
Elektrischer Widerstand		
	Pulver	Van-der-Pauw-Methode, Saphirpresszelle, Konti-Kryostat
	Einkristall	Vier-Punkt-Methode, Gleichstrom
Magnetische Suszeptibilität		SQUID Magnetometer MPMS-XL7, Quantum Design
Elementaranalyse		
	EDX	Zeiss 982 Gemini
	WDX	CAMECA SX 100, W-Kathode, 25 keV, 80 nA
	ICP-OES	Varian VISTA, Echelle Spektrometer, CCD Detektor, radiales Plasma, Wellenlängenbereich 167-785 nm

7.3 Thermodynamische Daten

Tabelle 7.1: Thermodynamische Daten gasförmiger Phasen.

Spezies	$\Delta_B H_{298}^0$ /kJ·mol ⁻¹	S_{298}^0 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	C_p^* /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			Referenz
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Te _(g)	211,7	182,7	19,41	1,841	0,075	[114]
Te _{2(g)}	160,4	262,2	34,64	6,615	-0,025	[114]
TeCl _{2(g)}	-111,7	305,7	58,03	0,092	-0,331	[114]
TeCl _{4(g)}	-205,9	401,8	96,73	0,155	-0,548	[114]
P _(g)	333,9	163,2	20,67	0,172		[114]
P _{2(g)}	144,3	218,1	36,30	0,799	-0,414	[114]
P _{4(g)}	59,1	280,0	81,84	0,678	-1,343	[114]
P ₄ O _{6(g)}	-2214,3	345,7	216,36	8,665	-6,795	[114]
P ₄ O _{10(g)}	-2902,1	406,7	292,83	19,192	-10,715	[114]
PCl _{3(g)}	-286,9	312,0	82,37	0,406	-1,067	[114]
PCl _{5(g)}	-374,8	364,9	131,59	0,837	-1,778	[114]
Cl _{2(g)}	0	233,1	36,61	1,079	-0,272	[114]
Cl _(g)	121,3	165,2	23,74	-1,284	-0,126	[114]
N _{2(g)}	0	191,6	30,42	2,544	-0,238	[114]
Ti _(g)	473,6	180,3	23,30	1,001		[114], C _p abgeschätzt
TiCl _{2(g)}	-237,2	278,3	60,12	2,218	-0,276	[114]
TiCl _{3(g)}	-539,3	316,8	87,26	-0,711	-1,293	[114]
TiCl _{4(g)}	-763,2	354,8	107,17	0,490	-1,050	[114]
Ce _(g)	424,1	191,8	33,88	2,881	-0,130	[114]
CeTe _(g)	289,7	278,8	36,12			[114]
Si _(g)	450,0	168,0	19,80	1,013	0,209	[114]
SiTe _(g)	219,7	245,5	37,03	0,251	-0,230	[114]
SiCl _{2(g)}	-168,6	281,3	57,30	0,561	-0,552	[114]
SiCl _{3(g)}	-390,4	318,2	81,39	1,054	-0,975	[114]
SiCl _{4(g)}	-52,3	305,2	57,85	0,209	-0,381	[114]
HCl _(g)	-92,3	186,9	26,53	4,602	0,109	[114]
SiHCl _{3(g)}	-496,2	313,7	93,04	8,261	-0,545	[114], C _p abgeschätzt
SiH ₂ Cl _{2(g)}	-305,9	323,8	83,04	12,531	-2,293	[114], C _p abgeschätzt
SiH _{4(g)}	34,3	204,7	41,98	44,711	-1,168	[114], C _p abgeschätzt
PH _{3(g)}	23,0	210,3	51,40	14,849	-2,565	[114]
H _{2(g)}	0	130,7	26,88	3,586	0,105	[114]

$$*C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2}$$

Tabelle 7.2: Thermodynamische Daten kondensierter Phasen.

Spezies	$\Delta_B H_{298}^0$ /kJ·mol ⁻¹	S_{298}^0 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	C_p^* /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			Referenz
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Te _(s)	0	49,7	19,12	22,09		[114]
P _(rot,s)	-17,5	22,8	16,74	14,90		[114]
TeCl _{4(s)}	-323,8	203,0	138,49			[114]
TeO _{2(s)}	-323,4	74,3	65,19	14,56	-0,502	[114]
Ti _(s)	0	30,8	22,24	10,21	-0,008	[114]
Ti ₂ O _{3(s)}	-1520,9	77,3	53,07	163,44		[114]
TiO _{2(Rutil,s)}	-944,7	50,6	73,35	3,05	-1,703	[114]
Ti ₃ P _(s)	-331,8	114,4	86,28	32,60		diese Arbeit
Ti ₂ P _(s)	-321,6	83,7	64,14	22,30		diese Arbeit
Ti ₇ P _{4(s)}	-1265,0	303,3	234,40	78,90		diese Arbeit
Ti ₅ P _{3(s)}	-941,7	220,4	170,28	56,60		diese Arbeit
Ti ₄ P _{3(s)}	-852,3	189,7	148,14	46,30		diese Arbeit
TiP _(s)	-248,0	51,7	42,00	12,00		diese Arbeit
Ti ₅ Te _{4(s)}	-621,2	351,0	187,70	139,40	0,040	diese Arbeit
Ti ₃ Te _{4(s)}	-582,6	287,5	142,90	119,30		diese Arbeit
Ti ₂ Te _{3(s)}	-397,1	208,2	101,60	87,00		diese Arbeit
TiTe _{2(s)}	-196,6	136,4	60,40	54,30		diese Arbeit
Ti ₂ PTe _{2(s)}	-448,0	183,8	99,47	79,49	-0,016	diese Arbeit
Ce _(s)	0	69,5	22,16	15,40		[225]
Ce ₂ O _{3(s)}	-1799,7	148,1	130,79	13,77	-1,586	[114]
CeO _{2(s)}	-1090,4	62,3	64,81	17,70	-0,761	[114]
CeP _(s)	-293,1	70,7	54,89	2,67	0,697	[149], ΔH_{298}^0
CeP _{2(s)}	-326,6	93,5	71,62	17,56	0,070	diese Arbeit
CeTe _(s)	-286,0	97,9	48,03	8,50	0,180	[192]
Ce ₂ Te _{3(s)}	-611,7	236,0	102,13	96,40		diese Arbeit
Ce ₄ Te _{7(s)}	-1253,6	525,5	223,40	214,90		diese Arbeit
CeTe _{2(s)}	-320,9	143,9	60,62	59,20		diese Arbeit
Ce ₂ Te _{5(s)}	-650,5	340,3	140,37	140,58		diese Arbeit
CeTe _{3(s)}	-332,3	193,4	79,75	81,34		diese Arbeit
Ce ₃ Te ₃ P _(s)	-919,0	306,7	157,01	99,07	0,697	diese Arbeit
CeP _{1,1} Te _{0,9(s)}	-319,0	116,1	66,67	36,30	0,038	diese Arbeit
CeP _{0,4} Te _{1,6(s)}	-320,3	133,9	62,80	50,96	0,014	diese Arbeit
Si _(s)	0	18,8	22,81	3,87	-0,356	[114]
SiO _{2(s, Quarz)}	-910,9	41,5	40,50	44,60	-0,833	[114]
SiP _(s)	-56,3	40,3	37,50	15,00		[149], C_p linearisiert aus [114]
SiP _{2(s)}	-112,2	46,1	67,00	17,10		diese Arbeit
Si ₂ Te _{3(s)}	-77,4	167,4	125,52	24,56		[114]
Si ₃₀ P ₁₆ Te _{8(s)}	-2030,1	1254,2	1102,80	362,60		diese Arbeit
Si ₃₁ P ₁₅ Te _{7,5(s)}	-2007,1	1234,7	1089,40	358,80		diese Arbeit
Si ₃₂ P ₁₄ Te _{7(s)}	-1979,9	1211,5	1076,40	355,00		diese Arbeit
Si ₃₃ P ₁₃ Te _{6,5(s)}	-1944,3	1186,1	1063,40	351,30		diese Arbeit
Si ₃₄ P ₁₂ Te _{6(s)}	-1904,5	1157,2	1050,50	347,50		diese Arbeit

$$*C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2}$$

7.4 Thermogravimetrische Zersetzung binärer Phasen

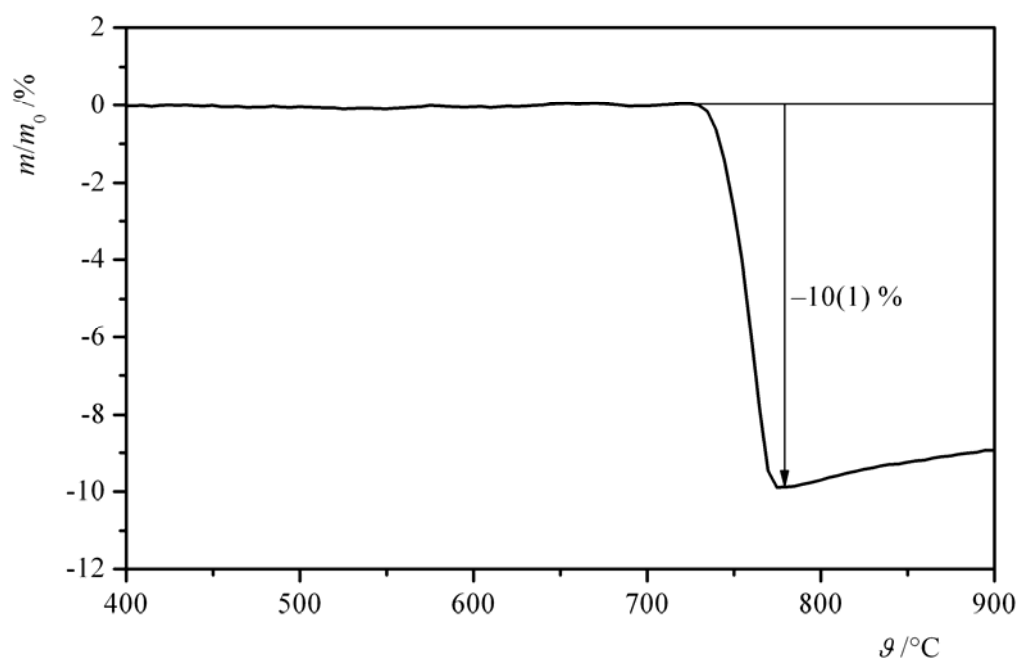


Abbildung 7.1: Thermogravimetrische Zersetzung von $\text{CeP}_{2(s)}$ zu $\text{CeP}_{(s)}$ und $\frac{1}{4} \text{P}_{4(g)}$. Es gilt $\Delta m/m_{\text{theoretisch}} = 15\%$, dieser Wert wird hier nicht erreicht, da in der Probe $\text{CeP}_{(s)}$ neben $\text{CeP}_{2(s)}$ vorliegt und so eine geringere Ausgangsmasse vorhanden ist und es zudem durch partielle Oxidation der Probe gegen Ende der Messung zu Massezunahme kommt. Dennoch lässt die Messung erkennen, dass $\text{CeP}_{2(s)}$ bis ca. $\theta = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermisch stabil ist. $\text{CeP}_{(s)}$ zeigt keine Zersetzung bis $\theta = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

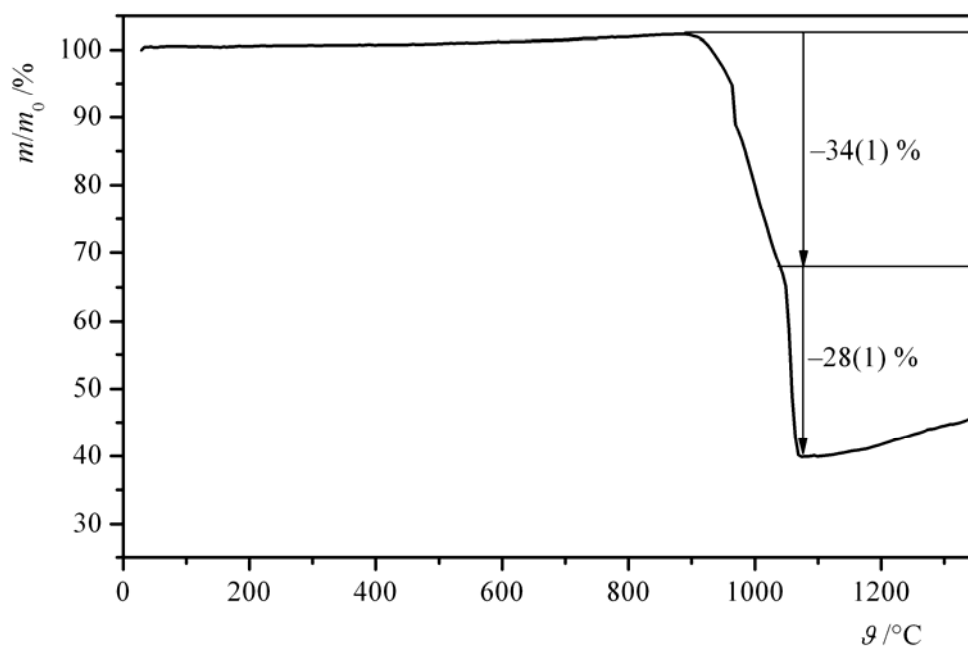


Abbildung 7.2: Thermogravimetrische Zersetzung von $\text{SiP}_{2(s)}$ in zwei Stufen zu $\text{Si}_{(s)}$ und $\frac{1}{2} \text{P}_{4(g)}$, gegen Ende der Messung kommt es durch partielle Oxidation des gebildeten Silicium zur Massezunahme.

7.5 Ergebnisse thermodynamischer Modellierungen

Tabelle 7.3: Transportierte Spezies des Clathrats $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ für verschiedene Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen und Temperaturgradienten für den chemischen Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, berechnet mit dem Programm Tragmin [132].

Chemischer Transport $T_2 \rightarrow T_1$; $T_1 = 1073 \text{ K}$, $T_2 = 1173 \text{ K}$					
Ausgangs- gemenge	Si : P : Te 30 : 16 : 8	Si : P : Te 31 : 15 : 7.5	Si : P : Te 32 : 14 : 7	Si : P : Te 33 : 13 : 6.5	Si : P : Te 34 : 12 : 6
$\Delta T = 0 \text{ K}$ $T = 1173 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8/$ $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}/$ $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7/$ $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}/$ $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6$
$\Delta T = -10 \text{ K}$ $T = 1163 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$
$\Delta T = -20 \text{ K}$ $T = 1153 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$
$\Delta T = -30 \text{ K}$ $T = 1143 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$
$\Delta T = -40 \text{ K}$ $T = 1133 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$
$\Delta T = -50 \text{ K}$ $T = 1123 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5}$
$\Delta T = -60 \text{ K}$ $T = 1113 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$
$\Delta T = -70 \text{ K}$ $T = 1103 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$
$\Delta T = -80 \text{ K}$ $T = 1093 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$
$\Delta T = -90 \text{ K}$ $T = 1083 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$
$\Delta T = -100 \text{ K}$ $T = 1073 \text{ K}$	keine Spezies transportiert	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$

Tabelle 7.4: Transportierte Spezies des Clathrats $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ für verschiedene Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen und Temperaturgradienten für den chemischen Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, berechnet mit dem Programm Tragmin [132].

Chemischer Transport $T_1 \rightarrow T_2$; $T_1 = 923 \text{ K}$, $T_2 = 1023 \text{ K}$					
Ausgangs- gemenge	Si : P : Te 30 : 16 : 8	Si : P : Te 31 : 15 : 7.5	Si : P : Te 32 : 14 : 7	Si : P : Te 33 : 13 : 6.5	Si : P : Te 34 : 12 : 6
$\Delta T = 0 \text{ K}$ $T = 923 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8/$ $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7.5}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7.5}/$ $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7/$ $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5}$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5}/$ $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6$
$\Delta T = +10 \text{ K}$ $T = 933 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7.5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +20 \text{ K}$ $T = 943 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7.5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +30 \text{ K}$ $T = 953 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7.5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +40 \text{ K}$ $T = 963 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7.5}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +50 \text{ K}$ $T = 973 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +60 \text{ K}$ $T = 983 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5}$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +70 \text{ K}$ $T = 993 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5}$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +80 \text{ K}$ $T = 1003 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5}$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +90 \text{ K}$ $T = 1013 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6.5}$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert
$\Delta T = +100 \text{ K}$ $T = 1023 \text{ K}$	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$	$\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6$	keine Spezies transportiert	keine Spezies transportiert

7.6 Kristallographische Daten

Tabelle 7.5: Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von Ti_2PTe_2 .

Summenformel	Ti_2PTe_2
Kristallsystem, Raumgruppe	rhomboedrisch, $R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Hexagonale Gitterparameter	$a = 3,6387(2) \text{ \AA}$ $c = 28,486(2) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 3$
Berechnete Dichte	$\rho = 5,79 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,2 mm x 0,2 mm x 0,1 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-I, Firma Stoe
Strahlung	Graphit-Monochromator; Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Messbereich	$2\theta \leq 54,91^\circ$ $-4 \leq h, k \leq 4$ $-5 \leq l \leq 36$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 16,8 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,095 bis 0,150
Anzahl gemessener (unabhängiger) Reflexe	1037 (130)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,046$, $R_\sigma = 0,031$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch
Extinktionskoeffizient	0,021(2)
Anzahl verfeinerter Parameter	10
Restelektronendichte	2,10 bis $-1,63 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,025$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,055$ GooF=1,11

Tabelle 7.6: Wyckoffpositionen, Koordinaten und Koeffizienten $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter gemäß $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für Ti_2PTe_2 . U_{13} und U_{23} sind aus Symmetriegründen gleich 0.

Atom	W.p.	x	y	z	U_{eq}	$U_{11}=U_{22}$	U_{33}	U_{12}
P	3a	0	0	0	0,0051(8)	0,004(1)	0,007(2)	0,0021(5)
Ti	6c	1/3	2/3	0,04642(6)	0,0069(5)	0,0071(7)	0,0065(9)	0,0036(3)
Te	6c	2/3	1/3	0,11002(2)	0,0076(4)	0,0080(5)	0,0069(5)	0,0040(3)

Tabelle 7.7: Interatomare Abstände/ \AA in Ti_2PTe_2 . Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $-x, -y-1, -z$; (vi) $1-x, -y-1, -z$; (vii) $-x, -y, -z$; (viii) $1-x, -y, -z$.

Ti –	P, P ^(i, ii)	2,4824(9)	Te –	Ti, Ti ^(i, ii)	2,774(2)
	Te, Te ^(iii, iv)	2,774(2)			
	Ti ^(v, vi, viii)	3,378(3)	P –	Ti, Ti ^(iii, iv, v, vii, viii)	2,4824(9)

Tabelle 7.8: Details der Datensammlungen, Strukturlösungen und -verfeinerungen von $\text{Ce}_3\text{Te}_{4-x}\text{P}_x$ bei drei verschiedenen Messtemperaturen.

Temperatur	293(5) K	200(5) K	110(5) K
Summenformel	$\text{Ce}_3\text{Te}_{3,46(4)}\text{P}_{0,54(4)}$		
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $I\bar{4}3d$ (Nr. 220)		
Gitterparameter	$a = 9,3950(7) \text{ \AA}$	$a = 9,3822(8) \text{ \AA}$	$a = 9,3714(8) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$		
Berechnete Dichte	$\rho = 7,04 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 7,07 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 7,11 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,07 mm x 0,05 mm x 0,08 mm		
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)		
Strahlung	Graphit-Monochromator, Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)		
Messbereich	$2\theta \leq 66,48^\circ$ $-14 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$	$2\theta \leq 66,60^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 14$	$2\theta \leq 66,37^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 14$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]		
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 28,1 \text{ mm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 28,3 \text{ mm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 28,4 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,15 bis 0,30	0,12 bis 0,32	0,12 bis 0,32
Anzahl gemessener (unabhängiger) Reflexe	4734(273)	4728(270)	4739(269)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}=0,034, R_\sigma=0,012$	$R_{\text{int}}=0,066, R_\sigma=0,022$	$R_{\text{int}}=0,050, R_\sigma=0,017$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]		
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]		
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch		
Extinktionskoeffizient	0,0010(1)	0,0011(2)	0,0011(2)
Anzahl verfeinerter Parameter	7	8	8
Restelektronendichte	$0,85 / -0,79 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$0,94 / -0,86 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$0,81 / -0,67 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,022$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,034$ GooF = 1,32	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,028$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,046$ GooF = 1,24	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,024$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,040$ GooF = 1,28

Tabelle 7.9: Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung für beide Modifikationen von Ce_2Te_3 .

	Tieftemperaturmodifikation	Hochtemperaturmodifikation
Summenformel	Ce_2Te_3	$\text{Ce}_{2,65(3)}\text{Te}_4$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62)	kubisch, $I\bar{4}3d$ (Nr. 220)
Gitterparameter	$a = 12,3365(5) \text{ \AA}$ $b = 4,4550(2) \text{ \AA}$ $c = 12,0030(5) \text{ \AA}$	$a = 9,5218(7) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle		$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 6,68 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 6,79 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,1 mm x 0,1 mm x 0,06 mm	0,08 mm x 0,18 mm x 0,24 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-I	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (siehe Tabelle 7.2)
Strahlung	Graphit-Monochromator; $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
Messbereich	$2\theta \leq 51,64^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-5 \leq k \leq 5$ $-14 \leq l \leq 14$	$2\theta \leq 66,53^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-12 \leq l \leq 14$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]	
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 26,49 \text{ mm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 26,95 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,21 bis 0,39	0,05 bis 0,16
Anzahl gemessener (unabhängiger)	4677(687)	5112(286)
Reflexe		
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,065$, $R_\sigma = 0,038$	$R_{\text{int}} = 0,067$, $R_\sigma = 0,020$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]	
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch	
Extinktionskoeffizient	0,0018(2)	0,0116(8)
Anzahl verfeinerter Parameter	32	8
Restelektronendichte	$1,18 / -1,66 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$1,69 / -1,00 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,038$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,052$ GooF = 0,97	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,026$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,066$ GooF = 1,31

Tabelle 7.10: Wyckoffpositionen, Koordinaten und Koeffizienten $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter gemäß $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für $\text{Ce}_3\text{Te}_{3,46(4)}\text{P}_{0,54(4)}$. In der ersten Zeile finden sich jeweils die Werte für 110 K, in der zweiten Zeile die für 200 K und in der dritten Zeile die für 293 K.

Atom	W.p.	x	y	z	U_{eq}	$U_{11}=U_{22}$	U_{33}	$U_{12}=U_{13}=U_{23}$
Ce	12b	0	$1/4$	$7/8$	0,0198(3)	0,0200(3)	0,0196(4)	0
					0,0221(3)	0,0220(4)	0,0222(5)	0
					0,0240(3)	0,0240(3)	0,0249(4)	0
Te/P	16c	0,42484(4)	x	x	0,0070(2)	0,0070(2)	U_{11}	-0,0003(1)
		0,42500(4)			0,0090(3)	0,0090(3)	U_{11}	-0,0004(2)
		0,42523(3)			0,0109(2)	0,0109(2)	U_{11}	-0,0005(1)

Tabelle 7.11: Wyckoffpositionen, Koordinaten und Koeffizienten $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter gemäß $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für $\text{Ce}_{3-y}\text{Te}_4$, $y = 0,35(3)$.

Atom	W.p.	x	y	z	U_{eq}	$U_{11}=U_{22}$	U_{33}	$U_{12}=U_{13}=U_{23}$
Ce	12b	0	$1/4$	$7/8$	0,0129(3)	0,0121(4)	0,0147(4)	0
Te	16c	0,42548(4)	x	x	0,0122(3)	0,0122(3)	U_{11}	0,0001(2)

Tabelle 7.12: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ der anisotropen Temperaturfaktoren, sowie thermische Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der Tieftemperaturmodifikation von Ce_2Te_3 entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$. Aus Symmetriegründen ist $U_{12} = U_{23} = 0$.

Atom	W.p.	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Ce1	4c	0,01444(6)	$1/4$	0,31276(5)	0,0087(3)	0,0092(5)	0,0102(4)	0,0066(4)	0,0011(3)
Ce2	4c	0,19529(7)	$1/4$	0,99960(6)	0,0100(3)	0,0091(5)	0,0099(4)	0,0109(4)	0,0007(3)
Te1	4c	0,45553 (8)	$1/4$	0,62401 (6)	0,0091(3)	0,0104(6)	0,0098(5)	0,0071(4)	-0,0009(4)
Te2	4c	0,12030(7)	$1/4$	0,55672(7)	0,0091(3)	0,0094(6)	0,0103(5)	0,0075(4)	0,0013(4)
Te3	4c	0,27350(7)	$1/4$	0,29855(7)	0,0111(3)	0,0085(6)	0,0145(5)	0,0103(4)	0,0015(4)

Tabelle 7.13: Interatomare Abstände in Ce_2Te_3 /Å. Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1/2-x, -y, 1/2-z$; (iv) $1/2-x, 1-y, z+1/2$; (v) $x+1/2, y, 1/2-z$; (vi) $1/2-x, -y, z-1/2$; (vii) $1/2-x, 1-y, z-1/2$; (viii) $x-1/2, y, 3/2-z$; (ix) $x+1/2, y, 3/2-z$; (x) $x-1/2, y, 1/2-z$.

Ce1 –	Te1 ^(vi, vii)	3,1987(7)	Te1 –	Ce1 ^(iii, iv)	3,1987(7)
	Te2	3,206(2)		Ce2 ^(vi, vii)	3,2639(9)
	Te2 ^(i, ii)	3,1905(8)		Ce2 ^(ix)	3,309(2)
	Te3	3,200(2)	Te2 –	Ce1	3,206(2)
	Te3 ^(x)	3,259(2)		Ce1 ^(i, ii)	3,1905(8)
Ce2 –	Te1 ^(iii, iv)	3,2639(9)		Ce2 ^(vi, vii)	3,2570(9)
	Te1 ^(viii)	3,309(2)	Te3 –	Ce1	3,200(2)
	Te2 ^(iii, iv)	3,2570(9)		Ce1 ^(v)	3,259(2)
	Te3 ^(iii, iv)	3,3066(8)		Ce2 ^(vi, vii)	3,3066(8)

Tabelle 7.14: Details der Strukturverfeinerung von $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ mittels der Rietveld-Methode [184].

Ausgangsgemenge	$\text{CeP}_{0,75}\text{Te}_{1,25}$	$\text{CeP}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$	$\text{CeP}_{0,25}\text{Te}_{1,75}$
Erhaltene Summenformel	$\text{CeP}_{0,56(2)}\text{Te}_{1,44(2)}$	$\text{CeP}_{0,363(7)}\text{Te}_{1,637(7)}$	$\text{CeP}_{0,347(7)}\text{Te}_{1,653(7)}$
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P4/nmm$ (Nr. 129)		
Gitterparameter	$a = 4,382(1) \text{ \AA}$ $c = 9,0896(7) \text{ \AA}$	$a = 4,434(1) \text{ \AA}$ $c = 9,1158(3) \text{ \AA}$	$a = 4,435(1) \text{ \AA}$ $c = 9,1161(3) \text{ \AA}$
Formeleinheiten in der Elementarzelle	1		
Berechnete Dichte	$\rho = 6,472 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 6,677 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 6,707 \text{ g cm}^{-3}$
2θ -Bereich	$15^\circ \leq 2\theta \leq 91^\circ$		
Untergrund	lineare Interpolation an 20 verfeinerten Untergrundpunkten		
Profilfunktion	Pseudo-Voigt		
Anzahl Profilpunkte	8505	8505	7635
Profilparameter	$U = 0,2(1) (^\circ(2\theta))^2$ $V = 0,15(9) (^\circ(2\theta))^2$ $W = 0,005(2) (^\circ(2\theta))^2$	$U = -0,05(4) (^\circ(2\theta))^2$ $V = 0,20(3) (^\circ(2\theta))^2$ $W = -0,003(5) (^\circ(2\theta))^2$	$U = 0,002(1) (^\circ(2\theta))^2$ $V = 0,027(9) (^\circ(2\theta))^2$ $W = 0,004(2) (^\circ(2\theta))^2$
Anzahl verfeinerter Parameter	39	39	42
Isotroper Auslenkungsparameter	$B_{\text{ov}} = 1,2(3) \text{ \AA}^2$	$B_{\text{ov}} = 0,17(8) \text{ \AA}^2$	$B_{\text{ov}} = 0,63(7) \text{ \AA}^2$
R_{wp}	31,5	17,7	20,8
R_{p}	46,9	23,3	27,6
R_{B}	8,68	4,43	7,43
R_{F}	7,59	5,41	8,49

Tabelle 7.15: Aus der Rietveldverfeinerung [184] erhaltene Wyckoffpositionen und Atomkoordinaten für $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$, oben: nominelle Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,75}\text{Te}_{1,25}$, mitte: nominelle Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$, unten: nominelle Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,25}\text{Te}_{1,75}$.

Atom	W.p.	x	y	z
Ce	$2c$	$1/4$	$1/4$	0,2666(5) 0,2692(3) 0,2703(3)
Te	$2c$	$1/4$	$1/4$	0,6309(5) 0,6306(3) 0,6312(3)
Te/P	$2a$	$1/4$	$3/4$	0

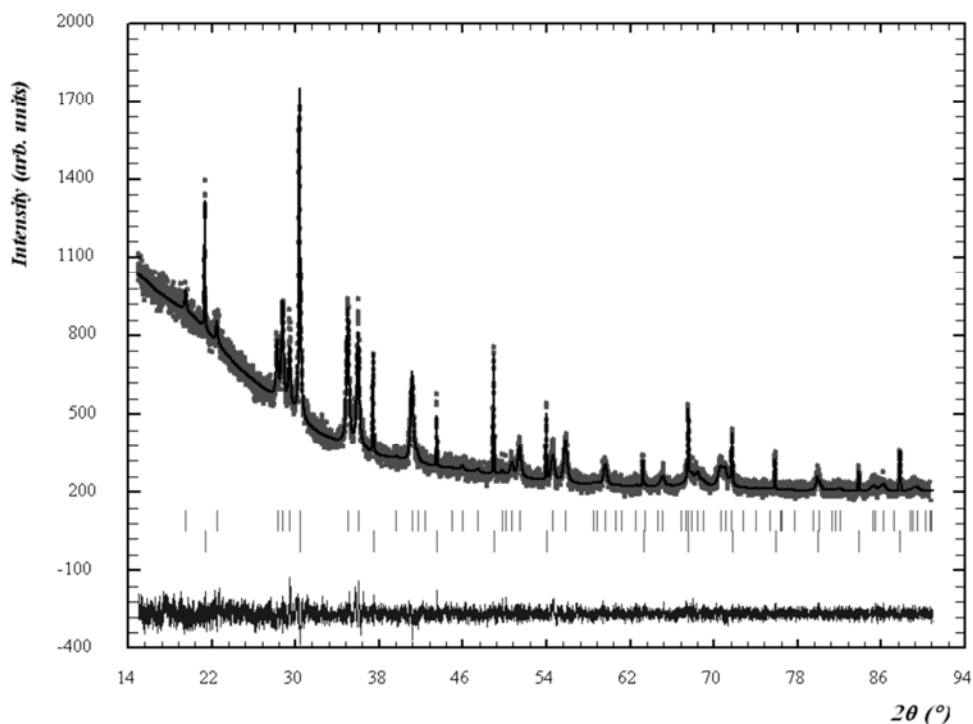


Abbildung 7.3: Graphische Darstellung des Ergebnis der Rietveldverfeinerung [185] an einer Probe der Ausgangszusammensetzung $\text{CeP}_{0,75}\text{Te}_{1,25}$, erhaltene Summenformel: $\text{CeP}_{0,56(2)}\text{Te}_{1,44(2)}$ dunkelgrau gepunktet: gemessenes Diffraktogramm, schwarz: berechnetes Diffraktogramm, senkrechte schwarze Linien: Berechnete Reflexlage für $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ (oben) und LaB_6 (unten), ganz unten: Differenz zwischen Messung und Berechnung.

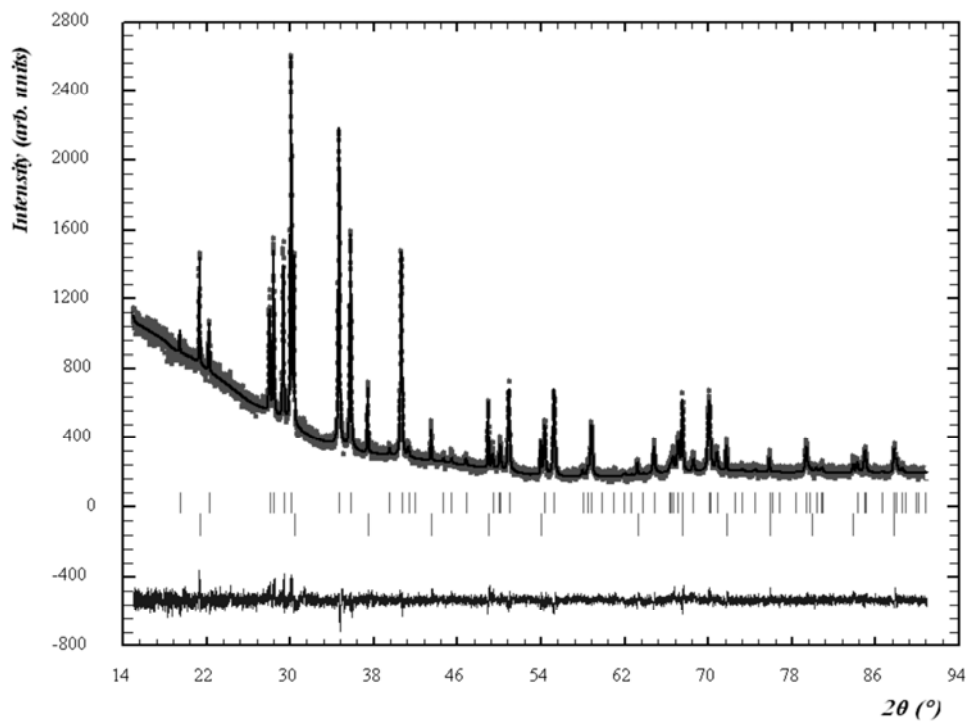


Abbildung 7.4: Graphische Darstellung des Ergebnis der Rietveldverfeinerung [185] an einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{CeP}_{0,25}\text{Te}_{1,75}$, erhaltene Summenformel: $\text{CeP}_{0,347(7)}\text{Te}_{1,653(7)}$ dunkelgrau gepunktet: gemessenes Diffraktogramm, schwarz: berechnetes Diffraktogramm, senkrechte schwarze Linien: Berechnete Reflexlage für $\text{CeP}_x\text{Te}_{2-x}$ (oben) und LaB_6 (unten), ganz unten: Differenz zwischen Messung und Berechnung.

Tabelle 7.16: Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung für Phase 1 und Phase 2.

	Phase 1 (gemittelte Struktur)	Phase 2
Summenformel (XRD)	$\text{CeP}_{0,8888(9)}\text{Te}_{1,1112(9)}$	$\text{CeP}_{0,672(8)}\text{Te}_{1,328(8)}$
Summenformel (WDX)	$\text{CeP}_{1,044(3)}\text{Te}_{0,78(2)}\text{I}_{0,2(1)}\text{Si}_{0,083(1)} /$ $\text{CeP}_{0,869(7)}\text{Te}_{0,94(7)}\text{I}_{0,24(7)}\text{Si}_{0,001(1)}$	$\text{CeP}_{0,909(7)}\text{Te}_{1,008(7)}\text{I}_{0,177(1)}$
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I4/mmm$ (Nr. 139)	tetragonal, $P4/nmm$ (Nr. 129)
Gitterparameter	$a = 4,274(2) \text{ \AA}$ $c = 18,032(9) \text{ \AA}$	$a = 4,2963(2) \text{ \AA}$ $c = 9,0893 (6) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$	$Z = 2$
Berechnete Dichte	$\rho = 6,02 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 6,54 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,07 mm x 0,07 mm x 0,09 mm	0,05 mm x 0,03 mm x 0,02 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-II, Firma Stoe	
Strahlung	Graphit-Monochromator; Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
Messbereich	$2\theta \leq 63,66^\circ$ $-6 \leq h \leq 6$ $-6 \leq k \leq 5$ $-26 \leq l \leq 23$	$2\theta \leq 67,04^\circ$ $-6 \leq h \leq 5$ $-6 \leq k \leq 6$ $-14 \leq l \leq 13$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]	
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 22,7 \text{ mm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 24,9 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,10 bis 0,35	0,48 bis 0,60
Anzahl gemessener (unabhängiger)	2090(209)	1985(233)
Reflexe		
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,073$, $R_{\sigma} = 0,028$	$R_{\text{int}} = 0,067$, $R_{\sigma} = 0,036$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]	
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch	
Extinktionskoeffizient	0,020(2)	0,030(6)
Anzahl verfeinerter Parameter	11	11
Restelektronendichte	$4,61 / -3,87 \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$	$4,74 / -2,35 \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,040$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,083$ GooF = 1,23	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,047$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,093$ GooF = 1,22

Tabelle 7.17: Wyckoff-Positionen, Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten $U_{eq}/\text{\AA}^2$ der anisotropen Temperaturfaktoren sowie thermische Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die gemittelte Struktur der Phase 1. Aus Symmetriegründen ist $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$.

Atom	W.p.	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Ce	4e	0	0	0,12052(7)	0,0194(4)	0,0137(4)	U_{11}	0,0307(7)
Te	4e	0	0	0,31446(7)	0,0150(4)	0,0125(5)	U_{11}	0,0200(7)
P/Te	4c	0	$1/2$	0	0,1299(3)	0,2726(7)	0,0920(3)	0,02510(8)

Tabelle 7.18: Wyckoff-Positionen, Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten $U_{eq}/\text{\AA}^2$ der anisotropen Temperaturfaktoren sowie thermische Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für Phase 2. Aus Symmetriegründen ist $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$.

Atom	W.p.	x	y	z	U_{eq}	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}
Ce	2c	0	$1/2$	0,7382(1)	0,0186(4)	0,0155(4)	0,0246(6)
Te	2c	0	$1/2$	0,37027(9)	0,0127(4)	0,0109(4)	0,0162(5)
P/Te	2a	0	0	0	0,041(2)	0,056(2)	0,010(2)

Tabelle 7.19: Interatomare Abstände/ \AA in der Phase 1. Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $x^{-1/2}, y^{-1/2}, z^{+1/2}$; (ii) $x^{-1/2}, y^{+1/2}, z^{+1/2}$; (iii) $-x^{-1/2}, -y^{-1/2}, -z^{+1/2}$; (iv) $-x^{+1/2}, -y^{-1/2}, -z^{+1/2}$; (v) $-x^{-1/2}, -y^{+1/2}, -z^{+1/2}$; (vi) $-x^{+1/2}, -y^{+1/2}, -z^{+1/2}$; (vii) $x^{+1/2}, y^{-1/2}, z^{-1/2}$; (viii) $x^{+1/2}, y^{+1/2}, z^{-1/2}$; (ix) $y^{-1/2}, -x^{-1/2}, -z^{+1/2}$; (x) $y^{+1/2}, -x^{-1/2}, -z^{+1/2}$.

Ce – Te	3,496(2)	Te – Ce	3,496(2)
Te ^(iii, iv, v, vi)	3,2415(9)	Ce ^(iii, iv, v, vi)	3,2415(9)
P/Te ^(vii, viii, ix, x)	3,0480(9)	P/Te – Ce ^(i, ii, iii, v)	3,0480(9)

Tabelle 7.20: Interatomare Abstände/ \AA in der Phase 2. Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x^{-1/2}, -y^{+1/2}, -z+1$; (ii) $-x^{+1/2}, -y^{+1/2}, -z+1$; (iii) $-x^{-1/2}, -y^{+3/2}, -z+1$; (iv) $-x^{+1/2}, -y^{+3/2}, -z+1$; (v) $x, y-1, z$; (vi) $-x^{-1/2}, -y^{+1/2}, -z+2$; (vii) $-x^{+1/2}, -y^{+1/2}, -z+2$; (viii) $x, y+1, z$; (ix) $-x^{-1/2}, -y^{-1/2}, -z+2$; (x) $-x^{+1/2}, -y^{-1/2}, -z+2$.

Ce – Te ^(i, ii, iii, iv)	3,1939(4)	Te – Ce	3,344(2)
P/Te	3,2059(7)	Ce ^(i, ii, iii, iv)	3,1939(4)
P/Te ^(vi, vii, viii)	3,2059(7)	P/Te – Ce	3,2059(7)
		Ce ^(v, vi, vii)	3,2059(7)
		P/Te ^(vi, vii, ix, x)	3,0379(1)

Tabelle 7.21: Details der Datensammlungen, Strukturlösungen und –verfeinerungen für vier Proben von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$, Einkristalle gewonnen über chemischen Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, Gitterparameter aus Pulverdiffraktogrammen, *: Gitterparameter aus Einkristalldaten.

Ausgangsgemenge	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$
Summenformel	$\text{Si}_{30,838}\text{P}_{15,162}\text{Te}_{7,579(5)}$	$\text{Si}_{30,782}\text{P}_{15,218}\text{Te}_{7,611(7)}$
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Pm\bar{3}$ (Nr. 200)	
Gitterparameter	$a = 9,9692(1) \text{ \AA}$	$a = 9,9523(5) \text{ \AA} *$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$	
Berechnete Dichte	$\rho = 3,88 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 3,89 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,2 mm x 0,14 mm x 0,2 mm	0,03 mm x 0,07 mm x 0,05 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)	
Strahlung	Graphit-Monochromator Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
Messbereich	$2\theta \leq 67,20^\circ$ $-15 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$	$2\theta \leq 69,84^\circ$ $-16 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 16$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]	
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 7,12 \text{ mm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 7,13 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,33 bis 0,43	0,66 bis 0,85
Anzahl gemessener Reflexe	9968 gemessen, 731 unabhängig	12666 gemessen, 821 unabhängig
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,022$, $R_\sigma = 0,022$	$R_{\text{int}} = 0,057$, $R_\sigma = 0,022$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]	
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch	
Extinktionskoeffizient	0,026(5)	0,0009(3)
Zwillingsmatrix	0 1 0; 1 0 0; 0 0 -1	
Zwillingsverhältnis	0,598(3)/0,402(3)	0,485(4)/0,515(4)
Anzahl verfeinerter Parameter	31	
Restelektronendichte	$1,57 / -1,95 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$1,35 / -1,20 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,033$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,052$ GooF = 1,24	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,042$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,066$ GooF = 1,21

Ausgangsgemenge	Si ₃₂ P ₁₄ Te ₇	„Si ₃₁ P ₁₅ Te ₈ “ = Si ₃₁ P ₁₅ Te _{7,5} + 0,5 Te
Summenformel	Si _{31,12} P _{14,88} Te _{7,44(1)}	Si _{31,92} P _{14,08} Te _{7,04(1)}
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Pm\bar{3}$ (Nr. 200)	
Gitterparameter	$a = 9,9528(5) \text{ \AA} *$	$a = 9,9748(3) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$	
Berechnete Dichte	$\rho = 3,85 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 3,76 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,07 mm x 0,05 mm x 0,09 mm	0,12 mm x 0,33 mm x 0,09 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)	
Strahlung	Graphit-Monochromator Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
Messbereich	$2\theta \leq 69,68^\circ$ $-15 \leq h \leq 16$ $-15 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 14$	$2\theta \leq 69,84^\circ$ $-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-13 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]	
Absorptionskoeffizient	$\mu (\text{Mo-}K\alpha) = 7,0 \text{ mm}^{-1}$	$\mu (\text{Mo-}K\alpha) = 6,7 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,44 bis 0,68	0,52 bis 0,65
Anzahl gemessener Reflexe	12655 gemessen, 820 unabhängig	11683 gemessen, 819 unabhängig
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,068$, $R_{\sigma} = 0,027$	$R_{\text{int}} = 0,049$, $R_{\sigma} = 0,023$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]	
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch	
Extinktionskoeffizient	0,0020(5)	0,0014(3)
Zwillingsmatrix	0 1 0; 1 0 0; 0 0 -1	
Zwillingsverhältnis	0,491(4)/0,509(4)	0,489(2)/0,511(2)
Anzahl verfeinerter Parameter	32	
Restelektronendichte	1,49 / -2,01 e ⁻ Å ⁻³	1,18 / -1,45 e ⁻ Å ⁻³
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,043$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,086$ GooF = 1,23	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,032$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,048$ GooF = 1,05

Tabelle 7.22: Details der Datensammlungen, Strukturlösungen und –verfeinerungen für sechs Proben von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$, Einkristalle gewonnen über chemischen Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, Gitterparameter aus Pulverdiffraktogrammen, *: Gitterparameter aus Einkristalldaten.

Ausgangsgemenge	$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$
Summenformel	$\text{Si}_{30,1503}\text{P}_{15,8497}\text{Te}_{7,9247(5)}$	$\text{Si}_{30,54}\text{P}_{15,46}\text{Te}_{7,73(2)}$
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Pm\bar{3}$ (Nr. 200)	
Gitterparameter	$a = 9,9672(1) \text{ \AA}$	$a = 9,9530(6) \text{ \AA} *$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$	
Berechnete Dichte	$\rho = 3,97 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 3,91 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,16 mm x 0,14 mm x 0,19 mm	0,06 mm x 0,04 mm x 0,27 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)	
Strahlung	Graphit-Monochromator Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
Messbereich	$2\theta \leq 69,25^\circ$ $-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-13 \leq l \leq 15$	$2\theta \leq 69,83^\circ$ $-16 \leq h \leq 16$ $-15 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 16$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]	
Absorptionskoeffizient	$\mu (\text{Mo-}K\alpha) = 7,38 \text{ mm}^{-1}$	$\mu (\text{Mo-}K\alpha) = 7,22 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,34 bis 0,44	0,40 bis 0,75
Anzahl gemessener Reflexe	12786 gemessen, 819 unabhängig	13116 gemessen, 821 unabhängig
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,051$, $R_\sigma = 0,017$	$R_{\text{int}} = 0,060$, $R_\sigma = 0,023$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]	
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch	
Extinktionskoeffizient	0,0843(1)	0,018(2)
Zwillingsmatrix	0 1 0; 1 0 0; 0 0 -1	
Zwillingsverhältnis	0,5011(7)/0,4989(7)	0,437(4)/0,563(4)
Anzahl verfeinerter Parameter	31	32
Restelektronendichte	0,93 / -1,04 $\text{e}^- \text{ \AA}^{-3}$	1,27 / -1,46 $\text{e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,034$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,056$ GooF = 1,33	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,035$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,078$ GooF = 1,06

Ausgangsgemenge	Si ₃₂ P ₁₄ Te ₇	„Si ₃₃ P ₁₃ Te ₈ “ = Si ₃₃ P ₁₃ Te _{6,5} + 1,5 Te
Summenformel	Si _{31,184} P _{14,816} Te _{7,408(9)}	Si ₃₂ P ₁₄ Te _{6,98(3)}
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Pm\bar{3}$ (Nr. 200)	
Gitterparameter	$a = 9,9567(5) \text{ \AA} *$	$a = 9,9742(2) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$	
Berechnete Dichte	$\rho = 3,84 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 3,74 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,12 mm x 0,03 mm x 0,24 mm	0,16 mm x 0,09 mm x 0,13 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)	
Strahlung	Graphit-Monochromator Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
Messbereich	$2\theta \leq 69,34^\circ$ $-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 13$	$2\theta \leq 72,28^\circ$ $-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 13$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]	
Absorptionskoeffizient	$\mu (\text{Mo-}K\alpha) = 6,97 \text{ mm}^{-1}$	$\mu (\text{Mo-}K\alpha) = 6,65 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,31 bis 0,77	0,33 bis 0,59
Anzahl gemessener Reflexe	12177 gemessen, 813 unabhängig	14154 gemessen, 902 unabhängig
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,077$, $R_{\sigma} = 0,032$	$R_{\text{int}} = 0,084$, $R_{\sigma} = 0,026$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]	
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch	
Extinktionskoeffizient	0,0265(9)	0,0035(5)
Zwillingsmatrix	0 1 0; 1 0 0; 0 0 -1	
Zwillingsverhältnis	0,075(2)/0,925(2)	0,397(5)/0,603(5)
Anzahl verfeinerter Parameter	32	
Restelektronendichte	1,03 / -1,88 e ⁻ Å ⁻³	3,03 / -3,11 e ⁻ Å ⁻³
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,035$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,047$ GooF = 1,09	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,056$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,126$ GooF = 1,27

Ausgangsgemenge	„Si ₃₄ P ₁₂ Te ₈ ” = Si ₃₄ P ₁₂ Te ₆ + 2 Te „Si ₃₅ P ₁₁ Te ₈ “ = Si ₃₅ P ₁₁ Te _{5,5} + 2,5 Te	
Summenformel	Si _{32,66} P _{13,34} Te _{6,667(2)}	Si _{33,040} P _{12,960} Te _{6,479(6)}
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Pm\bar{3}$ (Nr. 200)	
Gitterparameter	$a = 9,9796(2) \text{ \AA}$	$a = 9,9804(4) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$	
Berechnete Dichte	$\rho = 3,67 \text{ g cm}^{-3}$	$\rho = 3,62 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	0,16 mm x 0,15 mm x 0,16 mm	0,11 mm x 0,09 mm x 0,11 mm
Messgerät	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)	
Strahlung	Graphit-Monochromator Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
Messbereich	$2\theta \leq 71,16^\circ$ $-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 14$	$2\theta \leq 69,61^\circ$ $-16 \leq h \leq 15$ $-14 \leq k \leq 16$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	Numerisch [235]; Optimierung der Kristallgestaltsbeschreibung auf Grundlage äquivalenter Reflexe [236]	
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 6,42 \text{ mm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 6,26 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,33 bis 0,52	0,50 bis 0,67
Anzahl gemessener Reflexe	26110 gemessen, 878 unabhängig	13688 gemessen, 828 unabhängig
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,063$, $R_{\sigma} = 0,018$	$R_{\text{int}} = 0,056$, $R_{\sigma} = 0,020$
Strukturlösung	Direkte Methoden [237]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [237]	
Extinktionskorrektur	isotrop, empirisch	
Extinktionskoeffizient	0,0103(2)	0,0035(2)
Zwillingsmatrix	0 1 0; 1 0 0; 0 0 -1	
Zwillingsverhältnis	0,3174(6)/0,6826(6)	0,329(2)/0,671(2)
Anzahl verfeinerter Parameter	32	
Restelektronendichte	1,13 / -0,84 e ⁻ Å ⁻³	0,89 / -0,93 e ⁻ Å ⁻³
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,026$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,058$ GooF = 1,12	$R_1(\text{alle Daten}) = 0,032$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,054$ GooF = 1,11

Tabelle 7.23: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$, chemischer Transport von 650 °C nach 730 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{30,838}\text{P}_{15,162}\text{Te}_{7,579(5)}$.

Atom	W. p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		$\frac{1}{2}$	0	0,25802(6)	0,0163(2)
Te2	1a		0	0	0	0,0105(2)
Te3	1b	0,579(5)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0105(2)
P1	8i		0,31618(8)	x	x	0,0091(3)
P2	8i	0,200(5)	0,18432(9)	x	x	0,0082(3)
Si2	8i	0,800	0,18432(9)	x	x	0,0082(3)
P3	6f	0,527(5)	0,2479(3)	0	$\frac{1}{2}$	0,0079(3)
Si3	6f	0,473	0,2479(3)	0	$\frac{1}{2}$	0,0079(3)
P4	12j	0,200(5)	0,1174(2)	0	0,3090(2)	0,0100(3)
Si4	12j	0,800	0,1174(2)	0	0,3090(2)	0,0100(3)
Si5	12k		0,3829(2)	0,1907(2)	$\frac{1}{2}$	0,0106(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0177(3)	0,0158(3)	0,0154(3)	0	0	0
Te2	0,0105(2)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0105(2)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0091(3)	U_{11}	U_{11}	−0,0001(3)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0082(3)	U_{11}	U_{11}	−0,0001(3)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0082(3)	U_{11}	U_{11}	−0,0001(3)	U_{12}	U_{12}
P3	0,0085(6)	0,0071(8)	0,0081(8)	0	0	0
Si3	0,0085(6)	0,0071(8)	0,0081(8)	0	0	0
P4	0,0092(6)	0,0103(6)	0,0104(6)	0	−0,0019(5)	0
Si4	0,0092(6)	0,0103(6)	0,0104(6)	0	−0,0019(5)	0
Si5	0,0105(6)	0,0109(6)	0,0103(6)	−0,0008(5)	0	0

Tabelle 7.24: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$, chemischer Transport von 650 °C nach 730 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{30,782}\text{P}_{15,218}\text{Te}_{7,611(7)}$

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		0,25826(7)	0	$1/2$	0,0149(2)
Te2	1a		0	0	0	0,0100(3)
Te3	1b	0,611(7)	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,0100(3)
P1	8i		0,3162(2)	x	x	0,0083(4)
P2	8i	0,210(7)	0,1845(2)	x	x	0,0087(4)
Si2	8i	0,790	0,1845(2)	x	x	0,0087(4)
P3	6f	0,923(7)	$1/2$	0,2476(3)	0	0,0103(3)
Si3	6f	0,077	$1/2$	0,2476(3)	0	0,0103(3)
Si4	12j		0,3086(2)	0,1173(2)	0	0,0088(4)
Si5	12k		$1/2$	0,3826(2)	0,1904(2)	0,0097(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0119(3)	0,0179(4)	0,0150(4)	0	0	0
Te2	0,0100(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0100(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0083(4)	U_{11}	U_{11}	0,0000(4)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0087(4)	U_{11}	U_{11}	-0,0002(4)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0087(4)	U_{11}	U_{11}	-0,0002(4)	U_{12}	U_{12}
P3	0,010(2)	0,0121(8)	0,009(2)	0	0	0
Si3	0,010(2)	0,0121(8)	0,009(2)	0	0	0
Si4	0,0090(8)	0,0081(8)	0,0091(8)	-0,0007(6)	0	0
Si5	0,0116(8)	0,0070(8)	0,0104(8)	0	0	-0,0031(7)

Tabelle 7.25: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$, chemischer Transport von 650 °C nach 730 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{31,12}\text{P}_{14,88}\text{Te}_{7,44(1)}$.

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		0,25930(8)	0	$1/2$	0,0158(2)
Te2	1a	0,93(1)	0	0	0	0,0104(4)
Te3	1b	0,508(8)	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,0104(4)
P1	8i		0,3164(2)	x	x	0,0092(4)
P2	8i	0,11(2)	0,1846(2)	x	x	0,0097(4)
Si2	8i	0,89	0,1846(2)	x	x	0,0097(4)
P3	6f		$1/2$	0,2472(4)	0	0,0114(4)
Si4	12j		0,3085(3)	0,1172(2)	0	0,0098(4)
Si5	12k		$1/2$	0,3826(3)	0,1903(3)	0,0105(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0126(3)	0,0195(4)	0,0155(4)	0	0	0
Te2	0,0104(4)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0104(4)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0092(4)	U_{11}	U_{11}	-0,0001(4)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0097(4)	U_{11}	U_{11}	0,0004(5)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0097(4)	U_{11}	U_{11}	0,0004(5)	U_{12}	U_{12}
P3	0,010(2)	0,013(1)	0,011(2)	0	0	0
Si4	0,0103(9)	0,0093(9)	0,0097(8)	-0,0010(7)	0	0
Si5	0,0127(9)	0,0073(9)	0,0116(9)	0	0	-0,0026(7)

Tabelle 7.26: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: „ $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_8$ “ = $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5} + 0,5 \text{ Te}$, chemischer Transport von 650 °C nach 730 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{31,92}\text{P}_{14,08}\text{Te}_{7,04(1)}$.

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		0,26233(4)	$\frac{1}{2}$	0	0,0145(1)
Te2	1a	0,864(6)	0	0	0	0,0092(3)
Te3	1b	0,179(4)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0092(3)
P1	8i		0,31700(7)	x	x	0,0078(3)
P2	8i	0,22(1)	0,18447(8)	x	x	0,0092(3)
Si2	8i	0,780	0,18447(8)	x	x	0,0092(3)
P3	6f	0,72(1)	$\frac{1}{2}$	0,2462(2)	0	0,0103(3)
Si3	6f	0,280	$\frac{1}{2}$	0,2462(2)	0	0,0103(3)
Si4	12j		0,3085(2)	0,1170(2)	0	0,0081(3)
Si5	12k		$\frac{1}{2}$	0,3826(2)	0,1902(2)	0,0101(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0112(2)	0,0186(3)	0,0138(3)	0	0	0
Te2	0,0092(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0092(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0078(3)	U_{11}	U_{11}	−0,0002(3)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0092(3)	U_{11}	U_{11}	0,0001(3)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0092(3)	U_{11}	U_{11}	0,0001(3)	U_{12}	U_{12}
P3	0,0093(8)	0,0115(6)	0,0102(8)	0	0	0
Si3	0,0093(8)	0,0115(6)	0,0102(8)	0	0	0
Si4	0,0086(5)	0,0076(5)	0,0080(5)	−0,0012(4)	0	0
Si5	0,0117(6)	0,0083(6)	0,0105(6)	0	0	−0,0025(5)

Tabelle 7.27: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$, chemischer Transport von 900 °C nach 800 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{30,14}\text{P}_{15,86}\text{Te}_{7,9250(5)}$.

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		0,25092(1)	$1/2$	0	0,01577(1)
Te2	1a		0	0	0	0,00963(1)
Te3	1b	0,9250(5)	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,00963(1)
P1	8i		0,31582(1)	x	x	0,00953(2)
P2	8i	0,3600(5)	0,18449(1)	x	x	0,00674(2)
Si2	8i	0,6400	0,18449(1)	x	x	0,00674(2)
P3	6f	0,8300(5)	0	$1/2$	0,25040(4)	0,00825(2)
Si3	6f	0,1700	0	$1/2$	0,25040(4)	0,00825(2)
Si4	12j		0	0,30525(1)	0,11777(1)	0,00833(2)
Si5	12k		0,18702(1)	$1/2$	0,38287(1)	0,00883(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,01458(1)	0,01760(1)	0,01509(1)	0	0	0
Te2	0,00962(1)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,00962(1)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,00950(1)	U_{11}	U_{11}	— 0,00080(2)	U_{12}	U_{12}
P2	0,00675(2)	U_{11}	U_{11}	0,00060(2)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,00675(2)	U_{11}	U_{11}	0,00060(2)	U_{12}	U_{12}
P3	0,01145(5)	0,00402(4)	0,00936(4)	0	0	0
Si3	0,01145(5)	0,00402(4)	0,00936(4)	0	0	0
Si4	0,01085(4)	0,00883(4)	0,00534(4)	0	0	−0,00268(3)
Si5	0,00787(4)	0,00815(4)	0,01040(4)	0	0,00003(4)	0

Tabelle 7.28: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: $\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$, chemischer Transport von 900 °C nach 800 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{30,54}\text{P}_{15,46}\text{Te}_{7,73(2)}$.

Atom	W. p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		0,25530(6)	0	$\frac{1}{2}$	0,0180(2)
Te2	1a	0,971(6)	0	0	0	0,0123(3)
Te3	1b	0,760(6)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0123(3)
P1	8i		0,31603(9)	x	x	0,0107(3)
P2	8i	0,18(2)	0,1844(1)	x	x	0,0096(3)
Si2	8i	0,82	0,1844(1)	x	x	0,0096(3)
P3	6f		0,2485(3)	$\frac{1}{2}$	0	0,0120(3)
Si4	12j		0,3090(2)	0,1173(2)	0	0,0110(3)
Si5	12k		$\frac{1}{2}$	0,3827(2)	0,1906(2)	0,0115(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0175(3)	0,0198(3)	0,0165(2)	0	0	0
Te2	0,0123(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0123(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0107(3)	U_{11}	U_{11}	0,0000(3)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0096(3)	U_{11}	U_{11}	0,0000(3)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0096(3)	U_{11}	U_{11}	0,0000(3)	U_{12}	U_{12}
P3	0,0134(6)	0,0108(9)	0,012(1)	0	0	0
Si4	0,0095(6)	0,0123(6)	0,0114(6)	-0,0014(5)	0	0
Si5	0,0099(7)	0,0123(6)	0,0123(6)	0	-0,0020(5)	0

Tabelle 7.29: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$, chemischer Transport von 900 °C nach 800 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{31,178}\text{P}_{14,822}\text{Te}_{7,381(9)}$.

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		0,26025(4)	$1/2$	0	0,0143(1)
Te2	1a	0,978(5)	0	0	0	0,0088(2)
Te3	1b	0,430(4)	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,0088(2)
P1	8i		0,31653(6)	x	x	0,0079(2)
P2	8i	0,120(9)	0,18436(6)	x	x	0,0078(2)
Si2	8i	0,880	0,18436(6)	x	x	0,0078(2)
P3	6f	0,977(9)	$1/2$	0,2472(2)	0	0,0099(2)
Si3	6f	0,023	$1/2$	0,2472(2)	0	0,0099(2)
Si4	12j		0,30878(9)	0,11701(9)	0	0,0077(2)
Si5	12k		$1/2$	0,38267(9)	0,19053(9)	0,0093(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0117(2)	0,0172(2)	0,0141(2)	0	0	0
Te2	0,0088(2)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0088(2)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0079(2)	U_{11}	U_{11}	-0,0004(2)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0078(2)	U_{11}	U_{11}	0,0000(2)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0078(2)	U_{11}	U_{11}	0,0000(2)	U_{12}	U_{12}
P3	0,0091(5)	0,0118(5)	0,0090(6)	0	0	0
Si3	0,0091(5)	0,0118(5)	0,0090(6)	0	0	0
Si4	0,0081(4)	0,0074(4)	0,0076(4)	-0,0014(3)	0	0
Si5	0,0105(4)	0,0074(4)	0,0010(4)	0	0	-0,0020(4)

Tabelle 7.30: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: „ $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_8$ “ = $\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_{6,5} + 1,5 \text{ Te}$, chemischer Transport von 900 °C nach 800 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{6,98(3)}$.

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		$\frac{1}{2}$	0,2627(1)	0	0,0147(3)
Te2	1a	0,84(2)	0	0	0	0,0092(7)
Te3	1b	0,144(9)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0092(7)
P1	8i		0,3167(2)	x	x	0,0087(5)
P2	8i	0,72(3)	0,1848(2)	x	x	0,0105(6)
Si2	8i	0,28	0,1848(2)	x	x	0,0105(6)
P3	6f	0,04(3)	$\frac{1}{2}$	0	0,2456(5)	0,0088(6)
Si3	6f	0,96	$\frac{1}{2}$	0	0,2456(5)	0,0088(6)
Si4	12j		0,3081(3)	0	0,1169(3)	0,0079(5)
Si5	12k		0,3825(3)	$\frac{1}{2}$	0,1900(3)	0,0101(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0192(5)	0,0107(4)	0,0144(5)	0	0	0
Te2	0,0092(7)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0092(7)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0087(5)	U_{11}	U_{11}	−0,0001(6)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0105(6)	U_{11}	U_{11}	0,0004(6)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0105(6)	U_{11}	U_{11}	0,0004(6)	U_{12}	U_{12}
P3	0,006(2)	0,009(2)	0,011(2)	0	0	0
Si3	0,006(2)	0,009(2)	0,011(2)	0	0	0
Si4	0,008(2)	0,006(2)	0,009(2)	0	−0,0007(9)	0
Si5	0,011(2)	0,009(2)	0,011(2)	0	−0,003(1)	0

Tabelle 7.31: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: „ $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_8$ “ = $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_6 + 2 \text{ Te}$, chemischer Transport von 900 °C nach 800 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{32,656}\text{P}_{13,344}\text{Te}_{6,667(2)}$.

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		0	0,26315(1)	$1/2$	0,01564(2)
Te2	1a	0,645(1)	0	0	0	0,00958(6)
Te3	1b	0,022(1)	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,00958(6)
P1	8i		0,31731(2)	x	x	0,00865(5)
P2	8i	0,140(2)	0,18473(2)	x	x	0,00955(5)
Si2	8i	0,860	0,18473(2)	x	x	0,00955(5)
P3	6f	0,480(2)	0	$1/2$	0,24631(5)	0,01013(8)
Si3	6f	0,520	0	$1/2$	0,24631(5)	0,01013(8)
P4	12j	0,112(2)	0	0,30826(3)	0,11692(3)	0,00882(6)
Si4	12j	0,888	0	0,30826(3)	0,11692(3)	0,00882(6)
Si5	12k		$1/2$	0,3829(4)	0,1906(4)	0,01016(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,01444(1)	0,01229(4)	0,02019(4)	0	0	0
Te2	0,00958(6)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,00958(6)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,00865(5)	U_{11}	U_{11}	-0,00004(5)	U_{12}	U_{12}
P2	0,00955(5)	U_{11}	U_{11}	0,00023(6)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,00955(5)	U_{11}	U_{11}	0,00023(6)	U_{12}	U_{12}
P3	0,0101(2)	0,0092(2)	0,0111(2)	0	0	0
Si3	0,0101(2)	0,0092(2)	0,0111(2)	0	0	0
P4	0,0087(1)	0,0092(1)	0,0087(1)	0	0	-0,00126(9)
Si4	0,0087(1)	0,0092(1)	0,0087(1)	0	0	-0,00126(9)
Si5	0,015(2)	0,009(2)	0,013(2)	0	0	-0,001(2)

Tabelle 7.32: Wyckoffpositionen, Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{ij} /Å² von $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ entsprechend $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$, Ausgangsgemenge: „ $\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_8$ “ = $\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_{5,5} + 2,5 \text{ Te}$, chemischer Transport von 900 °C nach 800 °C, erhaltene Summenformel: $\text{Si}_{33,018}\text{P}_{12,982}\text{Te}_{6,478(6)}$.

Atom	W.p.	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Te1	6g		$\frac{1}{2}$	0,26249(3)	0	0,01658(5)
Te2	1a	0,466(3)	0	0	0	0,0102(3)
Te3	1b	0,012(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0102(3)
P1	8i		0,31726(5)	x	x	0,0085(2)
P2	8i	0,310(6)	0,18487(6)	x	x	0,0100(2)
Si2	8i	0,690	0,18487(6)	x	x	0,0100(2)
P3	6f	0,333(6)	0	0,2467(2)	$\frac{1}{2}$	0,0102(2)
Si3	6f	0,667	0	0,2467(2)	$\frac{1}{2}$	0,0102(2)
P4	12j	0,042(6)	0	0,11721(8)	0,30816(8)	0,0087(2)
Si4	12j	0,958	0	0,11721(8)	0,30816(8)	0,0087(2)
Si5	12k		0,38279(8)	$\frac{1}{2}$	0,18992(9)	0,0100(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0214(2)	0,0130(2)	0,0154(2)	0	0	0
Te2	0,0102(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Te3	0,0102(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
P1	0,0085(2)	U_{11}	U_{11}	-0,0002(2)	U_{12}	U_{12}
P2	0,0100(2)	U_{11}	U_{11}	0,0003(2)	U_{12}	U_{12}
Si2	0,0100(2)	U_{11}	U_{11}	0,0003(2)	U_{12}	U_{12}
P3	0,0097(4)	0,0116(4)	0,0093(5)	0	0	0
Si3	0,0097(4)	0,0116(4)	0,0093(5)	0	0	0
P4	0,0087(3)	0,0083(3)	0,0090(3)	0	0	-0,0015(3)
Si4	0,0087(3)	0,0083(3)	0,0090(3)	0	0	-0,0015(3)
Si5	0,0083(4)	0,0110(4)	0,0107(4)	0	0	-0,0024(3)

Tabelle 7.33: Interatomare Abstände/Å in $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$. Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $x, y, 1-z$; (ii) $x, -y, z$; (iii) $-x, -y, z$; (iv) z, x, y ; (v) y, z, x ; (vi) $1-x, y, 1-z$, Einkristalle erhalten über chemischen Transport von T_1 nach T_2 , $T_1 < T_2$, in der Kopfzeile ist jeweils die eingesetzte Ausgangszusammensetzung und die aus Einkristalluntersuchungen erhaltene Summenformel angegeben.

		$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ $\text{Si}_{30,838}\text{P}_{15,162}\text{Te}_{7,579(5)}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ $\text{Si}_{30,782}\text{P}_{15,218}\text{Te}_{7,611(7)}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ $\text{Si}_{31,12}\text{P}_{14,88}\text{Te}_{7,44(1)}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_8$ $\text{Si}_{31,92}\text{P}_{14,08}\text{Te}_{7,04(1)}$
P1 –	P/Si2	2,277(2)	2,271(3)	2,273(3)	2,290(2)
	Si5, Si5 ^(iv, v)	2,3164(9)	2,313(2)	2,313(2)	2,3152(9)
P/Si2 –	P1	2,277(2)	2,271(3)	2,273(3)	2,290(2)
	P/Si4, P/Si4 ^(iv, v)	2,3169(9)	2,311(2)	2,312(2)	2,3174(9)
P/Si3 –	P/Si4, P/Si4 ⁽ⁱ⁾	2,306(2)	2,305(3)	2,304(3)	2,304(2)
	Si5, Si5 ⁽ⁱⁱ⁾	2,329(2)	2,322(3)	2,325(3)	2,335(2)
P/Si4 –	P/Si3	2,306(2)	2,305(3)	2,304(3)	2,304(2)
	P/Si2, P/Si2 ⁽ⁱⁱ⁾	2,3169(9)	2,311(2)	2,312(2)	2,3174(9)
	P/Si4	2,340(3)	2,335(4)	2,333(5)	2,333(3)
Si5 –	P1, P1 ⁽ⁱ⁾	2,3164(9)	2,313(2)	2,313(2)	2,3152(9)
	P/Si3	2,329(2)	2,322(3)	2,32583)	2,335(2)
	Si5 ^(vi)	2,335(3)	2,337(4)	2,336(5)	2,341(3)

Tabelle 7.34: Interatomare Abstände/Å in $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$. Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $x, y, 1-z$; (ii) $x, -y, z$; (iii) $-x, -y, z$; (iv) z, x, y ; (v) y, z, x ; (vi) $1-x, y, 1-z$, Einkristalle erhalten über chemischen Transport von T_2 nach T_1 , $T_2 > T_1$, in der Kopfzeile ist jeweils die eingesetzte Ausgangszusammensetzung und die aus Einkristalluntersuchungen erhaltene Summenformel angegeben.

		$\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ $\text{Si}_{30,1503}\text{P}_{15,8497}\text{Te}_{7,9247(5)}$	$\text{Si}_{31}\text{P}_{15}\text{Te}_{7,5}$ $\text{Si}_{30,54}\text{P}_{15,46}\text{Te}_{7,73(2)}$	$\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_7$ $\text{Si}_{31,184}\text{P}_{14,816}\text{Te}_{7,408(9)}$	$\text{Si}_{33}\text{P}_{13}\text{Te}_8$ $\text{Si}_{32}\text{P}_{14}\text{Te}_{6,98(3)}$	$\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{Te}_8$ $\text{Si}_{32,66}\text{P}_{13,34}\text{Te}_{6,667(2)}$	$\text{Si}_{35}\text{P}_{11}\text{Te}_8$ $\text{Si}_{33,040}\text{P}_{12,960}\text{Te}_{6,479(6)}$
P1 –	P/Si2	2,2671(2)	2,270(2)	2,279(2)	2,279(4)	2,2916(5)	2,289(2)
	Si5, Si5 ^(iv, v)	2,3377(1)	2,313(1)	2,3118(7)	2,317(3)	2,3175(2)	2,3172(6)
P/Si2 –	P1	2,2671(2)	2,270(2)	2,279(2)	2,279(4)	2,2916(5)	2,289(2)
	P/Si4, P/Si4 ^(iv, v)	2,2961(1)	2,313(1)	2,3139(7)	2,317(3)	2,3187(2)	2,3193(6)
P/Si3 –	P/Si4, P/Si4 ⁽ⁱ⁾	2,2844(2)	2,306(2)	2,303(2)	2,305(4)	2,3084(4)	2,312(2)
	Si5, Si5 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	2,3484(2)	2,320(2)	2,328(2)	2,336(4)	2,3343(4)	2,332(2)
P/Si4 –	P/Si3	2,3484(2)	2,306(2)	2,303(2)	2,305(4)	2,3084(4)	2,312(2)
	P/Si2, P/Si2 ⁽ⁱⁱ⁾	2,2961(1)	2,313(1)	2,3139(7)	2,317(3)	2,3187(2)	2,3193(6)
	P/Si4	2,3478(2)	2,335(3)	2,330(2)	2,332(6)	2,3335(6)	2,332(2)
Si5 –	P1, P1 ⁽ⁱ⁾	2,3377(1)	2,313(1)	2,3118(7)	2,317(3)	2,3175(2)	2,3172(6)
	P/Si3	2,2844(2)	2,320(2)	2,328(2)	2,336(4)	2,3343(4)	2,332(2)
	Si5 ^(vi)	2,33747(1)	2,336(3)	2,336(2)	2,344(7)	2,3365(6)	2,340(2)

Danksagung

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. M. Ruck für die Betreuung dieser Arbeit und die vielen gewährten Freiräume bei ihrer Bearbeitung.

Dr. Peer Schmidt danke ich für die Unterstützung meiner eigenständigen Forschung zu den verschiedenen Aspekten dieser Arbeit und die Hilfe bei der Beantwortung und Diskussion vieler Fragen.

Besonderer Dank gilt Gudrun Kadner und Jutta Krug für die große Hilfe in allen praktischen Fragen und die experimentelle Mitarbeit sowie Mstr. Kehse für die Herstellung und Reparatur zahlreicher Membrannullmanometer.

An Teilen dieser Arbeit haben verschiedene Studenten in Fortgeschrittenenpraktika mitgewirkt. Namentlich danken möchte ich Benjamin Schumm, Thomas Hendel, Manuela Erbe, Kristina Tschulik und Katja Pinkert. Kristina danke ich zudem für eifriges Korrekturlesen und viele durchgeführte Synthesen.

Vielen Dank an Julia Zaikina (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden, Moskauer Staatliche Lomonossov-Universität) für die gute Kooperation bei der Erforschung des Clathrats $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x}\text{Te}_x$ und die Anfertigung und Indizierung zahlreicher Pulverdiffraktogramme.

Ich danke Frau H. Dallmann (Anorganische Chemie TU Dresden), Dr. St. Hoffmann und Frau S. Müller (beide MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden) für die Durchführung der thermischen Analysen.

Dr. E. Milke und Prof. Dr. M. Binnewies (Institut für Anorganische Chemie Leibniz-Universität Hannover) danke ich für die gekoppelten Knudsenzelle-MS-Messungen.

Ich danke Frau A. Bensch (Anorganische Chemie TU Dresden) für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen.

Mein Dank gilt Dr. D. Zajac sowie allen Beamline-Technikern vom HASYLAB Hamburg für die Unterstützung bei den XANES-Messungen sowie Andreas „Schnucki“ Heerwig für die Gesellschaft beim Warten auf den „Beam“.

Vielen Dank an Dr. W. Schnelle (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden) für Messungen des elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität.

Herzlicher Dank gebührt Dr. A. Isaeva (Moskauer Staatliche Lomonossov-Universität) für die Durchführung und Diskussion der quantenchemischen Rechnungen zum Ti_2PTe_2 .

Ich danke Frau E. Kern (Physikalische Chemie TU Dresden) und Dr. E. Langer (Institut für Festkörperphysik TU Dresden) für die EDX-Messungen sowie Torsten Vogel und Dr. U. Burkhardt (beide MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden) für die Anfertigung von metallographischen Anschliffen und die WDX-Messungen daran.

Frau Dr. G. Auffermann (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden) sei für die chemischen Analysen der „schwierigen Elementen“ mittels ICP-OES gedankt.

Allen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie der TU Dresden insbesondere des Arbeitskreises Anorganische Chemie II danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre. Besonders bedanken möchte ich mich bei den Mitgliedern der Mittags-Kaffee-Klatsch-und-Tratsch-Runde (Regine, Daniel und Bernhard) für die schöne gemeinsame Zeit. Bernhard gebührt zudem mein besonderer Dank für die Diskussion aller chemischen und nichtchemischen Fragen.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Freunden, meiner Familie und meinem Freund Erik für die seelische und moralische Unterstützung in den letzten Jahren bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem DESY Hamburg danke ich für den finanziellen Beitrag zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Ruck im Zeitraum von September 2005 bis September 2008 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden. Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 16. April 2003 an.

Dresden, den 23. September 2008

Frauke Philipp